

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

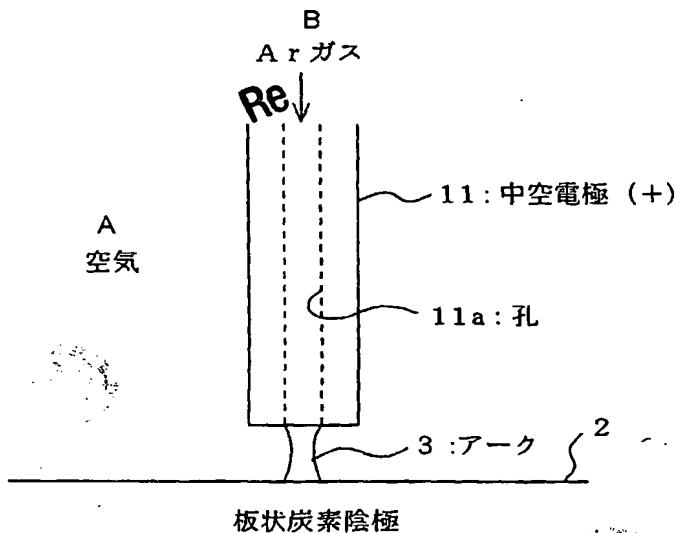
(10) 国際公開番号  
WO 2004/002889 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 31/02, H01J 1/304, 9/02 特願 2002-313277  
2002 年 10 月 28 日 (28.10.2002) JP  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008272 特願 2003-51662 2003 年 2 月 27 日 (27.02.2003) JP  
(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 30 日 (30.06.2003) (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J F E  
エンジニアリング株式会社 (JFE ENGINEERING  
CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田  
区丸の内一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西 泰彦  
(NISHI, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田  
区丸の内一丁目 1 番 2 号 J F E エンジニアリング  
株式会社内 Tokyo (JP). 向井 敬峰 (MUKAI, Hirota) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目  
1 番 2 号 J F E エンジニアリング株式会社内 Tokyo  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-192749 2002 年 7 月 1 日 (01.07.2002) JP  
特願 2002-192750 2002 年 7 月 1 日 (01.07.2002) JP  
特願 2002-310860 2002 年 10 月 25 日 (25.10.2002) JP

[続葉有]

(54) Title: TAPELIKE MATERIAL CONTAINING CARBON NANOTUBE AND PRODUCTION METHOD FOR CARBON NANOTUBE AND ELECTRIC FIELD EMISSION TYPE ELECTRODE CONTAINING THE TAPELIKE MATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法並びにそのテープ状物質を含む電界放出型電極およびその製造方法



A...AIR  
B...Ar GAS  
11...HOLLOW ELECTRODE (+)  
11a...HOLE  
2...PLATY CARBON CATHODE  
3...ARC

(57) Abstract: A uniform, high-density tapelike material containing a high-purity, multi-layer or single-layer carbon nanotube, and a production method for a high-purity, multi-layer or single-layer carbon nanotube, and a high-performance electric field emission type electrode containing that tapelike material and a production method for this electric field emission type electrode. When a carbon nanotube is synthesized by arc-discharging, a hollow electrode (11) is used as an anode electrode to generate arc between the hollow electrode (11) and a cathode electrode (2) consisting of a carbon material, while an inert gas or a mixture gas containing an inert gas is being sprayed from the interior (11a) of the hollow electrode (11) toward the cathode electrode (2) to form an arc discharge path along the gas flow, whereby a high-purity carbon nanotube can be produced with the irregular movement of a cathode spot prevented. In addition, when the relative position of the both electrodes is moved to move the cathode spot of the arc (3) on a cathode material, a tapelike carbon nanotube is synthesized.

(57) 要約: 多層あるいは単層の高純度カーボンナノチューブを含む均一かつ高密度のテープ状物質、および多層あるいは単層の高純度のカーボンナノチューブの製造方法、並びにそのテープ状物質を含む高性能な電界放出型電極、およびこの

[続葉有]



(JP). 尾座本 大輔 (OZAMOTO,Daisuke) [JP/JP]; 〒  
100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号  
J F E エンジニアリング株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小林 久夫, 外(KOBAYASHI,Hisao et al.); 〒  
105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号第  
6セントラルビル2階 木村・佐々木国際特許事務  
所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

電界放出型電極の製造方法である。アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成するに際し、陽極電極に中空電極(11)を用い、中空電極(11)の内部(11a)から炭素材料からなる陰極電極(2)に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながらその間にアークを発生させてガス流れに沿うアーク放電経路を形成させれば、陰極点の不規則な移動が阻止されて、高純度のカーボンナノチューブの製造が可能となる。同時に両電極の相対位置を移動させてアーク(3)の陰極点を陰極材料上で移動させれば、合成されるカーボンナノチューブがテープ状となる。

## 明 細 書

カーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法並びにそのテープ状物質を含む電界放出型電極およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、多層あるいは単層の高純度カーボンナノチューブを含むテープ状物質と、多層あるいは単層の高純度カーボンナノチューブの製造方法に関する。また、多層あるいは単層の高純度カーボンナノチューブを含むテープ状物質を用いた電界放出型電極とその製造方法に関する。

## 背景技術

カーボンナノチューブ（CNT）は、2つの炭素材料の間にてアーク放電を行うことにより得られるもので、炭素原子が六角形に規則正しく並んだグラフェンシートが円筒形に丸まったものがカーボンナノチューブ（CNT）であり、グラフェンシートの筒が一重のものが単層カーボンナノチューブ（SWCNT）で、その直径はおよそ1～数nmである。また、グラフェンシートの筒が同心状に何重も重なっているものが多層カーボンナノチューブ（MWCNT）で、その直径は数nm～数十nmである。単層カーボンナノチューブは、従来は触媒金属を含有したカーボン電極を用いるかもしくは触媒金属を陽極電極に埋め込んで、アーク放電することによって合成している。なお、ここでいう炭素材料とは、炭素を主成分とする非晶質または黒鉛質などの導電性材料である（以下同じ）。

いずれにせよ、従来より2つの炭素材料の間にてアーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブ（CNT）を合成する技術が種々提案されている。例えば、密閉容器内にヘリウムまたはアルゴンを満たし、密閉容器内の圧力を200 Torr以上としてカーボン直流アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを製造する技術が提案されている（例えば特開平6-280116号公報）。

また、密閉容器内にヘリウムを満たし、密閉容器内を加熱し、その内部温度を1000～4000℃にするとともに、その温度を制御した中で炭素棒からなる放電電極間で直流アーク放電を行うことによって、長さや直径の分布のそろったカーボンナノチューブを製造する技術が提案されている（例えば特開平6-157016号公報）。

また、（a）陰極堆積物を回分式から連続的に回収できるようにすること、（b）陰極堆積物の成長に伴うアークの不安定性を回避できるようにすること、（c）陰極堆積物がアークに長時間曝されることによる収率低下を防止できるようにすること、（d）陰極表面の広い領域にカーボンナノチューブを生成できるようにすること、を目的として、不活性ガスで満たされた密閉容器内に水平方向に配置された対向する電極間でアーク放電を行うとともに、電極を相対的にかつ連続的または間欠的に回転又は往復移動させることによってカーボンナノチューブを製造する技術が提案されている（例えば特開平7-216660号公報）。

また、空気、酸素、窒素から選ばれる少なくとも1種類以上のガスを含む雰囲気中において、アークを放電させ、円盤状の陰極を連続的に、あるいは間接的に回転させながら、陰極にグラファイト質繊維を形成させる技術が提案されている（例えば特開2002-88592号公報）。

また、密閉容器内に配置された対向する陽極と陰極の炭素電極の周囲をヒータによって加熱してから、両電極間で直流アーク放電を行うことにより、生成されるカーボンナノチューブの純度および収量を増加させる技術が提案されている（例えば特開2000-203820号公報）。

また、密閉容器内に配置された炭素電極からなる陽極の先端部分を加熱手段によって加熱した後、アーク放電を行うことにより、均一な大きさ、品質のカーボンナノチューブを効率よく生成できるようにした技術が提案されている（例えば特開2000-344505号公報）。

しかし、前述したカーボンナノチューブの製造方法においては、次に示すような技術的課題が存在していた。

すなわち、カーボンナノチューブは、アーク放電が行われている部分の陰極側

のカーボン電極に堆積する炭素原子からなる物質内もしくはアーク周辺部に飛散付着した煤の一部に生成される。しかしながら、前記従来例のカーボンナノチューブの製造方法によれば、生成物中にカーボンナノチューブ以外の黒鉛、非晶質カーボンなどが混在するのを避けられず、カーボンナノチューブそのものの割合は低いものであった。

一般のアーク放電では、その陰極点は電子放出能の高い個所に選択的に発生する。しかし陰極点がしばらく発生するとその個所の電子放出能が弱まるため、より電子放出能の高い別の個所に陰極点が移動する。このように一般のアーク放電では、陰極点が激しく不規則に移動しながらアーク放電が行われる。さらに、場合によっては、陰極点が陽極対向位置から大きくずれ、電源の負荷電圧容量を上回り、アークが消弧してしまうこともある。このように、陰極点が激しく不規則に移動するアーク放電では、陰極のある一点を見た場合、その温度および炭素蒸気密度などの化学的因子が時間的に大きく変動することになる。このため、ある期間はカーボンナノチューブが合成されやすい条件となるが、別の期間ではカーボンナノチューブが合成されにくい条件となるか、カーボンナノチューブが分解されやすい条件となり、結果として不純物を多く含むカーボンナノチューブが陰極点発生位置全体に合成されることになる。ここで、カーボンナノチューブが分解とは、カーボンナノチューブの生成機構自体が未だ不明な点が多く、断定できないが、ある温度範囲では、炭素がカーボンナノチューブの構造でいるより、グラファイトやアモルファスカーボンの形でいる方が安定な場合、カーボンナノチューブがグラファイトやアモルファスカーボンに構造変化を起こす現象や、かなりの高温下では、生成したカーボンナノチューブを構成している炭素原子の一郡（クラスタ）が放出されて、カーボンナノチューブが崩壊していく現象をいう。なお、カーボンナノチューブの生成過程自体も高温で行われるので、この生成過程においても前記のようなクラスタ放出が起きているものと考えられるが、カーボンナノチューブの生成に最適な温度では、カーボンナノチューブの生成速度が崩壊速度（クラスタ放出速度）を上回り、カーボンナノチューブが合成されるものと推察される。

したがって、従来は、アークの安定とカーボンナノチューブの合成割合を増加

させるために、前記のようにアーク放電装置を密閉容器内に設け、密閉容器内の雰囲気ガス種および圧力や密閉容器内の電極周りの温度を適正に選定、制御する手法が取られていた。

しかしながら、密閉容器内の雰囲気ガス種および圧力や密閉容器内温度あるいは密閉容器内の電極周りの温度の調整のみでは、アークの陰極点を完全に固定することは難しく、依然として多くの不純物とカーボンナノチューブの混合体である陰極堆積物もしくは煤状物質としてしか回収することができなかった。そのため、結果的にカーボンナノチューブの収率が低下するとともに、カーボンナノチューブの純度を高めるために複雑な精製作業を行わなければならず、カーボンナノチューブの製造コストを増加させる原因となっていた。さらに、装置が大型化し、設備費用がかさむとともに、アーク放電によるカーボンナノチューブの大量合成を難しいものとしていた。

また、既述したようにカーボンナノチューブを連続的に高収率または高密度にて製造するために、電極の相対移動を行う方法が提案されているが、従来は依然として不純物の多い陰極堆積物を連続的に回収することが主目的であった。相対速度を高速化することによって、高密度のカーボンナノチューブが得られる場合もあるが、その厚さは100  $\mu\text{m}$ 前後であり、刃状の剥ぎ取り器などを用いても、回収することは容易ではない。さらに従来の移動方法では、同一場所を何度も移動させるため、陰極の温度が徐々に上昇し、アーク発生点の温度履歴が変化する。このため、安定してカーボンナノチューブを高純度、高収率にて製造することができなかった。

また、カーボンナノチューブの細束性および高結晶性により、電界放出用電子源として、蛍光表示管やフィールドエミッションディスプレイ(FED)などの陰極材料および電子顕微鏡の探針などへの利用が考えられているが、従来のカーボンナノチューブは、不純物を多く含む粉末状または塊状でしか得られないため、精製工程が煩雑で、取扱いや加工が煩雑であった。

また、カーボンナノチューブは、圧縮または液体に浸した後乾燥させると互いがファンデルワールス力で結集する性質があり、精製過程でのすり潰し工程や酸溶液での処理工程などで、カーボンナノチューブが塊状や太い束状となってしまう

い、カーボンナノチューブの細束性が失われてしまう。このように、カーボンナノチューブが塊状や太い束状となって、その細束性が失われると、電界放出用電子源としての性能が著しく劣化する。

また、アーク放電により合成されたカーボンナノチューブは、一般には熱分解法で合成されたカーボンナノチューブに比べ結晶性がよく高品質であるが、アークの温度が高いために、このアーク法を用いてシリコン等の基板上に直接膜状のカーボンナノチューブを合成することができず、熱分解法を用いるか、アーク法で作られた粉末状のカーボンナノチューブを薄く広げ、何らかの方法で貼り付ける必要があった。しかし、熱分解法では高品質のカーボンナノチューブは得られないし、従来のアーク放電法で作られた粉末状のカーボンナノチューブを用いる場合は、基板上のカーボンナノチューブの分布にムラができる等の問題があった。

さらに、粉末状または塊状のカーボンナノチューブを例えば電界放出用電子源として均一に基板や電極上に貼り付けるために、カーボンナノチューブを導電性ペースト（例えば銀ペーストなど）に分散させた状態で、基板や電極上に塗布し、乾燥・焼成を行った後、表面にカーボンナノチューブを露出させるために、研磨処理またはレーザ光やプラズマで処理する方法が用いられているが、電界放出用電子源として安定した品質を得ることは難しく、また工程も複雑、高度になり製造コストを増加させてしまうという問題があった。

## 発明の開示

本発明は、多層あるいは単層の高純度カーボンナノチューブを含む均一かつ高密度のテープ状物質を得ること、多層あるいは単層の高純度カーボンナノチューブを密閉容器等を用いることなく大気雰囲気中にてアーク放電法で容易に生成できるようにすること、前記テープ状物質を用いて高純度カーボンナノチューブによる高性能な電界放出型電極を得ること、及びこの電界放出型電極を容易に製造できるようにすること、を目的とする。

(1) 本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、アーク放電法で生成されたものである。

(2) また、本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、厚さ10～500 $\mu$ m、幅1～10mm、かつ任意の長さを有し、主としてカーボンナノチューブの綿状集合体を有してなるものである。

(3) また、本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、陽極電極から、炭素材料からなる陰極電極に向けて供給されるガスの流れに沿ってアーク放電経路を形成させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させて合成してなるものである。

(4) また、本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、中空の陽極電極の内部から、炭素材料からなる陰極電極に向けて供給されるガスの流れに沿ってアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させて合成してなるものである。

(5) また、本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、中空の陽極電極の内部から、炭素材料からなる陰極電極に向けて触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に供給されるガスの流れに沿ってアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させて合成してなるものである。

(6) また、本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、前記(1)～(5)において、アーク放電が大気雰囲気中にて行なわれてなるものである。

(7) また、本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、前記(3)～(6)において、陽極電極から陰極電極に向けて供給するガスとして、アルゴンもしくはアルゴンと水素ガスの混合ガスを用いてなるものである。

(8) また、本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、前記(1)～(7)において、両電極を、アークの発生と終了位置付近を除き、陰極表面上のアーク発生点がほぼ同一の温度履歴を経るように相対移動させて合成してなるものである。

(9) また、本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、前記(



1) ～ (8) において、陰極表面上の一度陰極点が形成された領域に再び陰極点が位置しないように移動させて合成してなるものである。

(10) また、本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、前記(1) ～ (9) において、陰極電極全体またはアークの陰極点もしくは陰極電極上のアーク軌道におけるアーク前方部分を、加熱しながらアーク放電を行い、合成してなるものである。

(11) また、本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、前記(1) ～ (10) において、陰極電極として、電気抵抗率が  $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  以上もしくは熱伝導率が  $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以下の炭素材料を用いて合成してなるものである。

(12) また、本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、前記(1) ～ (11) において、陰極電極として、表面の算術平均粗さ (Ra) が  $3.2 \mu\text{m}$  以下の炭素材料を用いて合成してなるものである。

(13) また、本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、前記(1) ～ (12) において、アークの陰極点の軌跡上に生成されている生成物に、アーク放電直後の冷却過程において、ガスを吹付けて、合成してなるものである。

一般のアーク放電で生成されるカーボンナノチューブは、陰極材質上に不純物としての多結晶黒鉛や非晶質炭素と共に堆積した塊または層状物質として、または周辺に飛散した煤として回収される。これらの生成物は、その回収が容易ではなく、また多くの不純物と共に回収されるため、その後の精製作業には、粉碎や遠心分離、酸での処理、ろ過や酸化燃焼処理など多くの工程を必要とする。また、精製されたカーボンナノチューブは粉末状となるので、その後の取扱いや加工も煩雑なものとなる。

前記(1) ～ (13) の発明において、テープ状物質は主として高純度のカーボンナノチューブの綿状集合体から成り、テープ状の形態を保持されているため、回収が容易であり、回収したままで純度の高いカーボンナノチューブが得られる。

また、テープ状の形態を保持しているので、取扱いや、その後の加工が著しく容易となる。例えば、蛍光表示管の冷陰極電子源として使用する場合、陰極先端にテープ状物質の一部を貼り付け、その後必要により表面の多結晶黒鉛や非晶質炭素を取り除く処理を行えばよく、工程が著しく簡略化できる。

(14) また、本発明に係る電界放出型電極は、前記(1)～(13)のいずれかのカーボンナノチューブを含むテープ状物質を基板に挟み付け、もしくは基板に貼付けてなるものである。

(15) また、本発明に係る電界放出型電極は、前記(1)～(13)のいずれかのカーボンナノチューブを含むテープ状物質を、基板同士もしくは基板とこの基板より変形能の高い物質との間に挟み、加圧後引離し、前記基板に剥がされた前記テープ状物質が付着してなるものである。

(16) また、本発明に係る電界放出型電極は、前記(1)～(13)のいずれかのカーボンナノチューブを含むテープ状物質を、その合成時における陽極側の面が前記基板に当たるように挟み込むものである。

(17) また、本発明に係る電界放出型電極の製造方法は、前記(1)～(13)のいずれかのカーボンナノチューブを含むテープ状物質を基板に挟み付け、もしくは導電性接着剤で基板に貼付けることを特徴とする。

(18) また、本発明に係る電界放出型電極の製造方法は、前記(1)～(13)のいずれかのカーボンナノチューブを含むテープ状物質を、基板同士もしくは基板と該基板より変形能の高い物質との間に挟み、加圧後引離し、前記基板に剥がされた前記テープ状物質を付着させることを特徴とする。

(19) また、本発明に係る電界放出型電極の製造方法は、前記(1)～(13)のいずれかのカーボンナノチューブを含むテープ状物質を、その合成時における陽極側の面が前記基板に当たるように挟み込むことを特徴とする。

前記(14)(17)の発明において、カーボンナノチューブを含むテープ状物質は、カーボンナノチューブの純度も高く、かつ合成されたままの状態、つまり1本1本のカーボンナノチューブが互いに部分的にしか接しておらず、その細

束性を維持した状態で、均一な薄い膜状であるので、そのまま基板や電極上に貼付け、高性能の電界放出型電極として用いることができる。

前記（１５）（１８）の発明において、加圧した後、基板とこの基板より変形能の高い物質を引離すと、基板と前記変形物質に付着している絡まり合ったカーボンナノチューブを含むテープ状物質は、そのカーボンナノチューブ繊維が結集部から解きほぐされ（引き剥がされ）て切断され、切断されたカーボンナノチューブ繊維が引き離し方向に平行に配向される。すなわち、テープ状物質を構成するカーボンナノチューブ繊維は、基本的にテープ状物質の厚み方向に成長していることと、その長さが十分に長く、かつ複雑に絡み合っていることとによって、引き離した後、引き剥がし面が毛羽立った形態を呈する。このため、引き剥がし面における電子放出特性に優れた電界放出型電極が簡単に製造される。また、前記変形物質の表面が加圧によって変形するため、前記変形物質が基板表面形状になじむことになる。つまり、前記変形物質が変形を起こすことによって、基板の表面全体に加圧力が均一に働き、付着ムラのない、より均一なカーボンナノチューブの付着面を得られる。よって基板とテープ状剥離物質との付着面において、均一な付着強度が得られる。

前記（１６）（１９）の発明において、アーク放電によってテープ状物質を合成する際に、陽極側に位置したテープ状物質の面の方が、陰極側の面より基板への付着力が強く、また変形能の大きい前記変形物質の方が基板よりもカーボンナノチューブに対する付着力が強い。したがって、テープ状物質の陽極側の面を基板側にし、陰極側の面を前記変形物質側に配置することで、それぞれの面における付着強度を略等しくすることができるため、テープ状物質の厚み中心部分で、テープ状物質を引き剥がすことができる。また基板に付着ムラのない、より均一なカーボンナノチューブの付着面を得ることができる。

（２０）また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、陽極電極から炭素材料からなる陰極電極に向けて供給されるガスの流れに沿ってアーク放電経

路が形成されることを特徴とする。

(21) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から炭素材料からなる陰極電極に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながらその間にアークを発生させることを特徴とする。

前記(20)(21)の発明においては、陽極電極から陰極電極に向けて例えばアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながらその間にアーク放電を行わせると、ガスの電離度が高くなってガス噴出経路にアークが発生しやすい条件が形成される。また、不活性ガスを含むガスと接している陽極電極表面が安定した陽極点を形成せしめるものと考えられる。このため、アーク発生経路が拘束され、陰極電極上のアークの陰極点の不規則な移動が防止される。その結果、この固定された陰極点の発生位置(アークの中心部)でカーボンナノチューブを優先的に合成することができ、この固定された陰極点の発生位置(アークの中心部)で高純度の多層カーボンナノチューブの合成物を製造することができる。

(22) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、陽極電極から触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に炭素材料からなる陰極電極に向けて供給されるガスの流れに沿ってアーク放電経路が形成されることを特徴とする。

(23) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から炭素材料からなる陰極電極に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に吹付けながらその間にアークを発生させることを特徴とする。

前記(22)(23)の発明においては、陽極電極から陰極電極に向けてアル

ゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に吹付けると、ガスの電離度が高くなってガス噴出経路にアークが発生しやすい条件が形成される。また、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスと接している陽極電極表面に陽極点が安定して形成される。これにより、アーク発生経路が拘束されて、陰極電極上のアークの陰極点の不規則な移動が防止され。そしてこの固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができる。この段階で、前記（２０）（２１）の発明では電極のみでのアーク放電となっているため、多層のカーボンナノチューブのみしか合成できないのに対し、（２２）（２３）の発明では陽極電極から陰極電極に向けて吹付ける不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスと共に、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末を吹付けているため、触媒がアーク熱により超微粒化し、それが核となり、そこから単層のカーボンナノチューブが成長していく。つまり、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）に効率的に触媒金属を導入することが可能となり、アークの中心部またはアーク周辺部に高純度の単層カーボンナノチューブの合成物を製造することができる。なお、触媒となる金属粉末の粒子はできる限り細粒化することが望ましい。

（２４）また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記（２０）～（２３）において、アーク放電を、大気雰囲気中にて行なわせることを特徴とする。

前記（２４）の発明において、アーク放電を起こすためには、電極間空間を電離する必要がある。原子の電離には、種々の過程があるが、アーク放電においては、電子との衝突による電離過程が支配的である。一般に、原子番号の小さいH e、N eは除き、A r、K r、X eなどの不活性ガスは、電子との衝突による電離能率が高く、アークを発生しやすい空間を提供する。A r、K r、X eなどの不活性ガスは、酸素、窒素等に比べ電離能率が高いので、本発明のように、大気雰囲気中にて陽極電極から陰極電極に向けて、これらの不活性ガスもしくは不活

性ガスを含む混合ガスを供給しながらアーク放電を行うと、アークをガス流路に沿って集中して発生させることができる。つまり、陽極電極から陰極電極に向けて供給する不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスをプラズマガスとして用いることにより、アークを集中させ、陰極点を安定化させることができる。

また、大気雰囲気中では、アーク放電部に酸素を巻き込むため、炭素の酸化・燃焼が起こる。この際、生成されたカーボンナノチューブもいくぶん酸化するが、より燃焼温度の低い非晶質炭素や多結晶黒鉛粉などの不純物が優先的に酸化・燃焼し、結果として生成物中のカーボンナノチューブ純度を向上させる効果がある。

(25) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記(21)、(23)、(24)において、中空電極の内部から陰極電極に向けて吹付ける不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量を、中空電極の孔の断面積 $1\text{mm}^2$  当り $10\sim400\text{ml/分}$ としたことを特徴とする。

前記(25)の発明において、中空電極の孔から供給する不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量が少なすぎると、プラズマガスとして十分に機能せず、また流量が多すぎると電極周辺部までプラズマガスの濃度が増加し、中央部だけでなく、周辺部でもアーク放電が起こりやすい条件となり、アークを集中させることができなくなる。そこで、本発明のように中空電極の孔から供給する不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量を、中空電極の孔の断面積 $1\text{mm}^2$  当り $10\sim400\text{ml/分}$ とすることにより、プラズマガスとして機能させつつ、陽極電極中央部のみが周辺部に比べアーク放電しやすい条件をつくり出すことができる。その結果、陰極点を集中させることができ、純度の高いカーボンナノチューブを収率良く生成することができる。

(26) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記(20)～(25)において、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスとして、アルゴンもしくはアルゴンと水素ガスの混合ガスを用いることを特徴とする。

前記（２６）の発明において、 $A_r$ 以上の原子番号を有する $A_r$ 、 $K_r$ 、 $X_e$ などの不活性ガスは、電子との衝突による電離能率が高く、アークを発生しやすい空間を提供する。特に $A_r$ は最も安価で工業的に利用しやすいガスであるため、カーボンナノチューブの製造コストを低減することができる。また、混合ガスとして、 $A_r$ に $H_2$ を数％～数十％混ぜることにより、アークの安定性を損なうことなく、カーボンナノチューブの収量を増加することができる。これは、 $H_2$ に陽極電極上で昇華した炭素がクラスタとして成長するのを防止する効果があり、陰極電極上でカーボンナノチューブが合成されやすい条件となるためであると考えられる。

（２７）また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記（２０）～（２６）において、アーク放電に際し、陰極電極を予め $500 \sim 2000^\circ\text{C}$ に加熱しておくことを特徴とする。

前記（２７）の発明において、一般的な炭素電極、つまり電気抵抗率（＝固有抵抗）が $500 \sim 2000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の炭素電極を用いた場合、陰極電極を予め $500 \sim 2000^\circ\text{C}$ に加熱しておいてからアーク放電を行うと、陰極点部の温度は予熱がない場合に比べ高い温度にでき、純度の高いカーボンナノチューブが合成できる。予熱温度が $500^\circ\text{C}$ 以下では、予熱の効果はあまりなく、 $2000^\circ\text{C}$ を超えると、陰極炭素の蒸発が激しくなり、カーボンナノチューブの収量も低下する。

（２８）また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記（２０）～（２７）において、陰極電極として、電気抵抗率が $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上もしくは熱伝導率が $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下の炭素材料を用いることを特徴とする。

前記（２８）の発明において、高い純度と収量のカーボンナノチューブを合成するためには、陰極材料のアーク陰極点の温度をある程度高くすることが有利で

ある。通常電極として使用されている炭素電極の電気抵抗率（＝固有抵抗）は既述したように $500 \sim 2000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度の範囲であるが、 $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗率を有する炭素材料を陰極材料として使用すると、陰極材料の陰極点近傍では、アーク放電時に高い電流密度となるので、電気抵抗発熱のため陰極点近傍が高温度となる。そのため、陰極を予熱したのと同様な効果が得られ、収量ならびに純度の高いカーボンナノチューブを生成することができる。

また、通常電極として使用されている炭素電極の熱伝導率は $50 \sim 200 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ の範囲であり、炭素材料における電気抵抗率と熱伝導率はほぼ負の相関関係が有る。つまり、電気抵抗率が大きいものは、熱伝導率が低く熱を伝えにくいので、より陰極点近傍が高温度となる。電気抵抗率 $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の炭素材料の熱伝導率は、ほぼ $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下に相当する。

（２９）また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、陽極電極から、炭素材料からなる陰極電極に向けて供給される不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流れに沿ってアーク放電経路を形成させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることを特徴とする。

前記（２９）の発明において、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から陰極電極に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けると、ガスの電離度が高くなってガス噴出経路にアークが発生しやすい条件が形成される。また、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスと接している中空電極内部表面が安定した陽極点を形成せしめるものと考えられる。このため、アーク発生経路が拘束され、陰極電極上のアークの陰極点の不規則な移動が防止される。その結果、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができ、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブの合成物を製造することができる。しかし、常に同一場所にて放電を行うと、徐々に単位時間当り



のカーボンナノチューブの合成量が低下してくる。これは、合成された多層カーボンナノチューブが長時間アークに曝されるため、多層カーボンナノチューブの合成過程と分解過程が同時に進行してくるためであると考えられる。そこで、両電極の相対位置を移動させ、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることにより、適正な移動速度においては常に単位時間当りの多層カーボンナノチューブの合成量を最大にすることができる。また、原料炭素材料や不純物である黒鉛や非晶質カーボンの塊とカーボンナノチューブとの熱膨張率の相違により、その冷却過程において、カーボンナノチューブがテープ状に剥離現象を起こし、多層カーボンナノチューブの回収がいたって容易となる。そして、このようにテープ状に剥離回収されたカーボンナノチューブは、あらゆる基板上に簡単に貼り付けることが可能となる。つまり均一かつ高密度の多層カーボンナノチューブを基板上に簡単に貼り付けることができる。

(30) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から、炭素材料からなる陰極電極に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながら、その間にアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることを特徴とする。

前記(30)の発明において、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から陰極電極に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けると、ガスの電離度が高くなってガス噴出経路にアークが発生しやすい条件が形成される。また、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスと接している中空電極内部表面が安定した陽極点を形成せしめるものと考えられる。このため、アーク発生経路が拘束され、陰極電極上のアークの陰極点の不規則な移動が防止される。その結果、この固定された陰極点の発生位置(アークの中心部)でカーボンナノチューブを優先的に合成することができ、この固定された陰極点の発生位置(アークの中心部)でカーボンナノチューブの合成物を製造す

ることができる。しかし、常に同一場所にて放電を行うと、徐々に単位時間当りのカーボンナノチューブの合成量が低下してくる。これは、合成された多層カーボンナノチューブが長時間アークに曝されるため、多層カーボンナノチューブの合成過程と分解過程が同時に進行してくるためであると考えられる。そこで、両電極の相対位置を移動させ、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることにより、適正な移動速度においては常に単位時間当りの多層カーボンナノチューブの合成量を最大にすることができる。また、原料炭素材料や不純物である黒鉛や非晶質カーボンの塊とカーボンナノチューブとの熱膨張率の相違により、その冷却過程において、カーボンナノチューブがテープ状に剥離現象を起こし、多層カーボンナノチューブの回収がいたって容易となる。そして、このようにテープ状に剥離回収されたカーボンナノチューブは、あらゆる基板上に簡単に貼り付けることが可能となる。つまり均一かつ高密度の多層カーボンナノチューブを基板上に簡単に貼り付けることができる。

(31) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から、炭素材料からなる陰極電極に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に吹付けながら、その間にアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることを特徴とする。

前記(31)の発明において、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から、陰極電極に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に吹付けると、ガスの電離度が高くなってガス噴出経路にアークが発生しやすい条件が形成される。また、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスと接している中空電極内面に陽極点が安定して形成される。これによりアーク発生経路が拘束されて、陰極電極上のアークの陰極点の不規則な移動が防止される。そしてこの固定された陰極

点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができる。この段階で、前記（２１）の発明では電極のみでのアーク放電となっているため、多層のカーボンナノチューブしか合成できないのに対し、本発明では中空電極の内部から陰極電極に向けて吹付ける不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスと共に、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末を吹付けているため、触媒がアーク熱により超微粒化し、それが核となり、そこから単層のカーボンナノチューブが成長していく。つまり、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブの合成物を製造することができる。そして、両電極の相対位置を移動させ、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることにより、適正な移動速度においては常に単位時間当りの単層カーボンナノチューブの合成量を最大にすることができる。また、不純物である黒鉛や非晶質カーボンの塊とカーボンナノチューブとの熱膨張率の相違により、その冷却過程において、カーボンナノチューブがテープ状に剥離現象を起こし、単層カーボンナノチューブの回収がいたって容易となる。そして、このようにテープ状に剥離回収されたカーボンナノチューブは、あらゆる基板上に簡単に貼り付けることが可能となる。つまり均一かつ高密度の単層カーボンナノチューブを基板上に簡単に貼り付けることができる。なお、ガスと共に陰極電極に向け吹付けられる金属粉末の粒子はできる限り細粒化することが望ましい。

（３２）また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記（２９）～（３１）において、両電極の相対位置の移動によって、アークの陰極点を陰極材料表面上で速度１０mm／分～１０００mm／分の範囲で相対移動させることを特徴とする。

前記（３２）の発明において、両電極の相対移動速度が１０mm／分未満の極めて遅い移動では、陰極表面の温度履歴に影響する因子を種々変化させても、適正な範囲の温度履歴を得ることは難しかった。つまり、所定のピーク温度が得られるようにアーク入熱などを設定すると、その後の冷却速度が著しく低下するため、生成されたカーボンナノチューブが長時間高温に曝され、純度が低下する。ま

た、相対移動速度を1000mm/分超とした場合も、同様に適正な範囲の温度履歴を得ることは難しかった。つまり、たとえば所定のピーク温度が得られるようにするためには、単位時間あたりのアーク入熱を大きく設定しなければならず、そうすると陽極の消耗が著しくなり、長時間の運転は困難となる。また、ピーク温度付近での滞留時間が短くなり、生成されるカーボンナノチューブの厚みも極端に薄くなって、テープ状物質が生成されなくなる。本発明のように、両電極の相対位置の移動によって、アークの陰極点を陰極材料表面上で速度10mm/分～1000mm/分の範囲で相対移動させることで、良好なカーボンナノチューブが密集したテープ状物質を生成することができる。

(33) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記(29)～(32)において、アーク放電を、大気雰囲気中にて行なわせることを特徴とする。

前記(33)の発明において、アーク放電を起こすためには、電極間空間を電離する必要がある。原子の電離には、種々の過程があるが、アーク放電においては、電子との衝突による電離過程が支配的である。一般に、原子番号の小さいHe、Neは除き、Ar、Kr、Xeなどの不活性ガスは、電子との衝突による電離能率が高く、アークを発生しやすい空間を提供する。Ar、Kr、Xeなどの不活性ガスは、酸素、窒素等と比べ電離能率が高いので、本発明のように、大気雰囲気中にて陽極電極から陰極電極に向けて、これらの不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを供給しながらアーク放電を行うと、アークをガス流路に沿って集中して発生させることができる。つまり、陽極電極から陰極電極に向けて供給する不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスをプラズマガスとして用いることにより、アークを集中させ、陰極点を安定化させることができる。

つまり、本発明の要点は、アーク放電経路を確保するプラズマガスとして、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを用い、雰囲気ガスをプラズマガスよりも電離しにくいガス雰囲気とするという2種類のガスを用いることで、極度に集中し、安定したアーク放電を達成できるという点にある。この結果、従来に

ない、高純度のカーボンナノチューブが密集したテープ状物質を生成することが可能となる。

また、大気雰囲気中では、アーク放電部に酸素を巻き込むため、炭素の酸化・燃焼が起こる。この際、生成されたカーボンナノチューブもいくぶん酸化するが、より燃焼温度の低い非晶質炭素や多結晶黒鉛粉などの不純物が優先的に酸化・燃焼し、結果として生成物中のカーボンナノチューブ純度を向上させる効果がある。

従来は、不活性ガス雰囲気または活性ガス雰囲気中での放電によるカーボンナノチューブの合成方法であり、プラズマガス、雰囲気ガス共に同種ガスによる放電のため、ガス種により多少のアーク安定および生成物の品質向上が図られてはいたが、十分な効果は得られておらず、まして高純度のカーボンナノチューブが密集したテープ状物質を生成するまでには至らなかった。

ところで、アーク放電においては、シールドガスという概念がある。これは、アーク全体を覆うように所定のガスを吹き付け、アークおよびその近傍の電極を大気などから遮蔽するためのもので、簡易的にアーク近傍のみを所定のガス雰囲気にする目的で使用される。よって、シールドガスは前記従来法の雰囲気ガスの範疇に入るものである。

(34) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記(30)～(33)において、中空電極の内部から陰極電極に向けて吹付ける不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量を、中空電極の孔の断面積 $1\text{ mm}^2$ 当り $10\sim400\text{ ml/分}$ としたことを特徴とする。

前記(34)の発明において、中空電極の孔から供給する不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量が少なすぎると、プラズマガスとして十分に機能せず、また流量が多すぎると陽極周辺部までプラズマガスの濃度が増加し、中央部だけでなく、周辺部でもアーク放電が起こりやすい条件となり、アークを集中させることができなくなる。そこで、本発明のように中空電極の孔から供給する不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量を、中空電極の孔の断面

積  $1\text{mm}^2$  当り  $10\sim 400\text{ml/分}$  とすることにより、プラズマガスとして機能させつつ、陽極電極中央部のみが周辺部に比べアーク放電しやすい条件をつくり出すことができる。その結果、陰極点を集中させることができ、純度の高いカーボンナノチューブを収率良く生成することができる。

(35) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記(29)～(34)において、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスとして、アルゴンもしくはアルゴンと水素ガスの混合ガスを用いることを特徴とする。

前記(35)の発明において、 $A_r$ 以上の原子番号を有する $A_r$ 、 $K_r$ 、 $X_e$ などの不活性ガスは、電子との衝突による電離能率が高く、アークを発生しやすい空間を提供する。特に $A_r$ は最も安価で工業的に利用しやすいガスであるため、カーボンナノチューブの製造コストを低減することができる。また、混合ガスとして、 $A_r$ に数%～数十%の $H_2$ を混ぜることにより、アークの安定性を損なうことなく、カーボンナノチューブの収量を増加することができる。これは、 $H_2$ に陽極電極上で昇華した炭素がクラスタとして成長するのを防止する効果があり、陰極電極上でカーボンナノチューブが合成されやすい条件となるためであると考えられる。

(36) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記(29)～(35)において、両電極を、アークの発生と終了位置付近を除き、陰極表面上のアーク発生点がほぼ同一の温度履歴を経るように相対移動させることを特徴とする。

(37) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記(29)～(36)において、陰極表面上の一度陰極点が形成された領域に再び陰極点が位置しないように移動しながらアーク放電を行うことを特徴とする。

(38) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記(29)～(38)において、陰極電極全体またはアークの陰極点もしくは陰極電極上のアーク軌道におけるアーク前方部分を、加熱しながらアーク放電を行うことを特

徴とする。

種々の検討の結果、高純度のカーボンナノチューブを効率よく合成するための電極相対移動の本質は、前記（３６）の発明のようにカーボンナノチューブが生成される陰極表面上のアーク発生点における温度履歴が常に同一となるようにすることであることを見出した。

すなわち、アーク放電によるカーボンナノチューブの合成では、主として陽極炭素電極から発生した炭素蒸気および炭素イオンが陰極側に拡散し、陽極より温度の低い陰極電極表面にて凝縮することによりカーボンナノチューブ（特に多層カーボンナノチューブ）が合成されるものと考えられている。そのため、陰極の温度は低い方がカーボンナノチューブの成長速度が速く、陰極材料は耐熱性導電材料であれば炭素材料である必要もないとされている。

しかしながら、陽極の炭素蒸気および炭素イオンのみを増加させてもカーボンナノチューブの合成比率は低いものしか生成できず、カーボンナノチューブが生成される陰極の温度を適正な温度範囲に保つことが純度の高いカーボンナノチューブを生成する上で重要であることが本発明者等による実験の結果明らかとなった。すなわち、前記（３７）の発明のように陰極表面上の一度陰極点が形成された領域に再び陰極点が位置しないようにアークを移動させることによって、陰極上に連続したアーク発生点の温度をほぼ均一に保つことができ、連続して純度の高いカーボンナノチューブを合成できる。

また、前記（３８）の発明のように陰極電極全体またはアークの陰極点もしくは陰極電極上のアーク軌道におけるアーク前方部分を、適正な温度に加熱しながらアーク放電を行うと、テープ状に剥離回収された純度の高いカーボンナノチューブを合成できることが確認された。

ここでいう陰極の温度とは、最高到達温度のみならず、昇温や冷却過程の温度変化速度なども含む陰極表面上のアーク発生点における温度（熱）履歴のことである。つまり、カーボンナノチューブが生成されるピーク付近の温度域はもちろん、その昇温速度や冷却速度もカーボンナノチューブの製造に重大な影響をもたらすことが明らかとなった。例えば、冷却速度が遅い場合、生成されたカーボン

ナノチューブはその後の冷却過程で分解や燃焼を起こし、カーボンナノチューブの収量が低下する。カーボンナノチューブが生成する適切なピーク付近の温度域に滞留している時間が短すぎる場合は、カーボンナノチューブが十分に成長せず、テープ状物質を形成しない。また、昇温速度もその後のピーク温度や冷却速度に影響し、カーボンナノチューブの生成に影響を及ぼす。このようにカーボンナノチューブが生成する陰極表面上のアーク発生点における温度（熱）履歴は、カーボンナノチューブの生成に大きな影響を及ぼすため、安定してカーボンナノチューブを高純度、高収率にて製造するためには、カーボンナノチューブが生成する陰極表面上のアーク発生点における温度履歴が常に同一となるように、電極を相対移動させることが必要となる。言い換えれば、移動するアーク発生点を基準にした場合、時間に無関係な一様な温度場が実現される準定常状態とすることが重要である。陰極表面の温度履歴に影響する因子は、主として、陰極の物性、形状、大きさ、初期温度、およびアーク入熱、アークの個数、そしてアークの移動速度および移動経路である。つまり、陰極の物性、形状、大きさ、初期温度、およびアーク入熱、アークの個数に応じて、適切なアーク発生点の温度履歴が得られるように、電極の相対移動の速度および経路を決定することにより、安定してカーボンナノチューブを高純度、高収率にて製造することができ、その結果として、高純度のカーボンナノチューブが密集したテープ状物質を連続して生成することが可能となる。

同一場所を何度も移動させる移動方法では、陰極の温度が徐々に上昇し、アーク発生点の冷却速度が低下するため、安定してカーボンナノチューブを高純度、高収率にて製造することができない。また、一度アークが放電された陰極表面は、物性や表面粗度が変化する場合があります、放電条件や移動速度を一定としても、陰極での電気抵抗発熱量やアーク入熱分布の形態が変化し、アーク発生点の温度履歴を一定とできず、同様な結果となる。アーク発生点の温度履歴をほぼ一定とするための移動方法は、幅ならびに厚さのほぼ一定な平板上を直線的に一度だけ移動させたり、円柱もしくは円筒状陰極の側面を螺旋移動させる方法が良い。これらの方法によると、アークの発生開始位置と終了位置付近を除き、ほぼ一定な温度履歴をアーク発生点は受けることになり、適正な温度履歴が得られる電極の



相対移動とすれば、カーボンナノチューブの純度ならびに収量の増加がほぼ全線にわたり得られる。

さらに、カーボンナノチューブが十分に成長する条件下では、従来見られなかった高純度のカーボンナノチューブが密集したテープ状物質を連続して生成することが可能となる。このテープ状物質は、テープ状のまま陰極から引き剥がすことが可能であるので、回収が至って容易である。

なお、陰極表面の物性や表面粗度が変化していない場合は、温度分布が一定となった後、陰極を再度使用することができる。陰極表面の物性や表面粗度が変化している場合は、変質部分を研削または研磨などで除去した後に再度使用することができる。

(39) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記(29)～(38)において、陰極電極として、電気抵抗率が $4000\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上もしくは熱伝導率が $40\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以下の炭素材料を用いることを特徴とする。

前記(39)の発明において、高い純度と収量のカーボンナノチューブを合成するためには、陰極材料のアーク陰極点の温度をある程度高くすることが有利である。そのためには、電気抵抗率(＝固有抵抗)が高く、熱伝導率の低い、いわゆる黒鉛化度の低い炭素質の炭素材料を用いることが望ましい。通常電極として使用されている炭素材料の電気抵抗率(＝固有抵抗)は $500\sim 2000\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の範囲であるが、 $4000\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の電気抵抗率を有する炭素材料を陰極材料として使用すると、陰極材料の陰極点近傍では、アーク放電時に高い電流密度となるので、電気抵抗発熱のため陰極点近傍が高温度となる。そのため、陰極を加熱したのと同様な効果が得られ、収量ならびに純度の高いカーボンナノチューブを生成することができる。

また、通常電極として使用されている炭素材料の熱伝導率は、 $50\sim 200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ の範囲であり、炭素材料における電気抵抗率と熱伝導率はほぼ負の相関関係が有る。つまり、電気抵抗率が大きいものは、熱伝導率が低く熱を伝えにくいので、より陰極点近傍が高温度となる。電気抵抗値 $4000\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の

炭素材料の熱伝導率は、ほぼ  $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以下に相当する。

(40) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記(29)～(39)において、陰極電極として、表面の算術平均粗さ(Ra)が  $3.2 \mu\text{m}$  以下の炭素材料を用いることを特徴とする。

前記(40)の発明において、カーボンナノチューブ生成後の冷却過程でテープ状に剥離するメカニズムは、主としてカーボンナノチューブの集合体からなる綿状物質の収縮率と、その表裏面に付着している多結晶黒鉛および非晶質炭素の薄皮や粒子の収縮率が異なるため、熱応力が生じ分離するものと考えられる。また、生成および冷却過程での大気による酸化作用により、テープ状の生成物表裏面に付着している多結晶黒鉛および非晶質炭素の薄皮や粒子が燃焼するために、陰極とテープ状物質の付着力が弱まることも考えられる。

しかしながら、陰極材料の表面粗さが粗い場合(算術平均粗さ(Ra)が  $4.0 \mu\text{m}$  以上の場合)、陰極とテープ状物質の付着力が高まり、容易には剥離を起こさなくなる。厚さ  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  のテープ状物質を機械的に削り落とし、回収することは容易ではない。そこで、陰極炭素材料の表面の算術平均粗さ(Ra)を  $3.2 \mu\text{m}$  以下とすることで、陰極とテープ状物質の付着力を弱め、熱応力により自然剥離させることにより、テープ状に生成されたカーボンナノチューブの回収をいたって容易にすることができる。

(41) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記(29)～(40)において、アークの陰極点の軌跡上に生成されている生成物に、アーク放電直後の冷却過程において、ガスを吹付けて、合成することを特徴とする。

(42) また、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、前記(29)～(41)において、カーボンナノチューブはテープ状に集合体を構成していることを特徴とする。

前記(41)の発明のようにカーボンナノチューブ生成後に生成物にガスを吹

付け、生成物を冷却することにより、生成物の剥離を促進させることができる。吹付けるガスは、可燃性のもの以外の冷却効果があるものなら空気、窒素等、何でも良い。生成物は陰極電極表面に薄い膜状に生成されているので、ガスを吹付けることにより、生成基板の陰極電極より温度低下が急速に進み、生成物と陰極電極との間に熱応力が働いて、剥離が著しく促進されるものと考えられる。

さらに、吹付けるガスが酸素を含んでいる場合や、または酸素を含んでいなくても大気雰囲気中では、ガスを吹付けることによって大気を多少巻き込むため、生成物表裏面に付着している多結晶黒鉛および非晶質炭素の薄皮や粒子の酸化・燃焼を促進する作用があり、その結果、テープ状に剥離された生成物のカーボンナノチューブ純度が上がるとともに、陰極とテープ状物質の付着力が弱まり、テープ状物質の剥離を促進する効果もあるものと考えられる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は本発明の実施形態 1 に係るカーボンナノチューブの製造方法による炭素材料電極相互のアーク放電状況を模式的に示す図である。

図 2 は実施形態 1 に係るカーボンナノチューブの製造方法による陽極電極の変形例を模式的に示す図である。

図 3 は実施形態 1 に係るカーボンナノチューブの製造方法により得られた陰極堆積物の中心部の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

図 4 は本発明の実施形態 2 に係るカーボンナノチューブの製造方法による炭素材料電極相互のアーク放電状況を模式的に示す図である。

図 5 は中空電極孔断面積と内部に流すガス流量とアーク発生形態との関係を示す実験結果のグラフである。

図 6 は本発明の実施形態 3 に係るカーボンナノチューブの製造方法を説明するための陰極予熱温度によるカーボンナノチューブの生成状況を示す陰極点部の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

図 7 は本発明の実施形態 3 に係るカーボンナノチューブの製造方法を説明する

ための陰極予熱温度によるカーボンナノチューブの生成状況を示す陰極点部の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

図 8 は本発明の実施形態 4 に係るカーボンナノチューブの製造方法を説明するための各種炭素材料によるカーボンナノチューブの合成結果を示す説明図である。

図 9 は本発明に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法の基本原理の説明図である。

図 10 はカーボンナノチューブテープの生成メカニズムの説明図である。

図 11 は実施形態 5 に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法による単一陽極を用いた炭素材料電極相互のアーチ放電状況を模式的に示す図である。

図 12 はカーボンナノチューブテープの走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

図 13 は実施形態 5 に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法による複数陽極を用いた炭素材料電極相互のアーチ放電状況を模式的に示す図である。

図 14 はカーボンナノチューブテープを用いた電界放出型電極を模式的に示す図である。

図 15 はカーボンナノチューブテープを用いた電界放出型電極を模式的に示す図である。

図 16 は本発明の実施形態 7 に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法による炭素陰極電極加熱方法を模式的に示す図である。

図 17 は本発明の実施形態 8 に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法による炭素陰極電極加熱方法を模式的に示す図である。

図 18 は本発明の実施形態 9 に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法による生成物冷却方法を模式的に示す図である。

図 1 9 は大気圧下、アルゴンガス雰囲気中での炭素材料電極相互のアーカ放電状況（一般放電）を模式的に示す図である。

図 2 0 は一般放電によりアーカを短時間発生させた場合の陰極点を観察した結果を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

図 2 1 はカーボンナノチューブテープを用いた電界放出型電極の製造方法の他の実施例を説明する模式図である。

図 2 2 は図 2 1 の製造方法にて製作された電界放出型電極を模式的に示す図である。

図 2 3 は図 2 1 の製造方法にて製作された電界放出型電極における基板と引き剥がされたテープ状物質の接合面近傍の電子顕微鏡写真である。

図 2 4 は図 2 1 の製造方法にて製作された電界放出型電極におけるテープ状物質が引き剥がされた引き剥がし面を上から示す電子顕微鏡写真である。

図 2 5 は図 2 1 の製造方法にて製作された電界放出型電極におけるテープ状物質が引き剥がされた引き剥がし面を垂直に切断して示す電子顕微鏡写真である。

図 2 6 はカーボンナノチューブテープを用いた電界放出型電極の製造方法の他の実施例を説明する模式図である。

図 2 7 はカーボンナノチューブテープを用いた電界放出型電極の製造方法の他の実施例を説明する模式図である。

図 2 8 は本発明に係る電界放出型電極の電界放出特性を従来法で製作した電界放出型電極と比較して示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

実施形態 1.

以下、図示実施形態に基づき本発明を説明する。

図 1 9 は大気圧下、アルゴンガス雰囲気中での炭素材料電極相互のアーカ放電状況（一般放電）を模式的に示した図で、陽極 1 に棒状の炭素材料を、陰極 2 に平板状の炭素材料を用いている。図 1 9 のように大気圧下、アルゴンガス雰囲気

中では、アークの発生する位置は大きく動き回り、陰極点の位置も陰極板（平板状炭素材料 2）上で激しく不規則に移動する（図 19 では時間の異なる 2 つのアーク 3 a, 3 b を重ねて図示している）。4 は陰極ジェットであり、陰極の炭素が蒸発し、一部の炭素原子が電離を起こしている部分である。このようなアークの激しく不規則な移動は、大気圧下、アルゴンガス雰囲気中では特に顕著であるが、低圧力下のヘリウムガスや水素ガス雰囲気中でも、同様な動きが観察される。

図 20 は前記図 19 の一般放電によりアークを短時間発生させた場合の陰極点を観察した結果を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真であり、（a）は陰極点の中心部とその周辺部を示す SEM 写真、（b）は陰極点中心部の拡大 SEM 写真、（c）は陰極点周辺部の拡大 SEM 写真である。これらの SEM 写真から明らかなように、陰極点の中心部はカーボンナノチューブが密集して生成されているのに対し、陰極点の周辺部においては、非晶質カーボン（アモルファスカーボン）の塊が堆積しているのみである。つまり、アークの陰極点ではカーボンナノチューブが合成される条件が整っているのに対し、その周辺部は、カーボンナノチューブが合成されない条件となっていることが分かる。これらの結果から、陰極点が激しく不規則に移動する一般のアーク放電形態では、陰極電極上でカーボンナノチューブが合成される条件とカーボンナノチューブが合成されない条件が交互に繰り返されるために、非晶質カーボン等の不純物を多く含んだ陰極堆積物しか回収できないものと考えられる。

そこで、図 1 のように炭素材料からなる陽極として軸心部に孔 11 a を有する中空電極 11 を用い、開放空間（大気圧下・大気雰囲気中）にて中空電極 11 内部の孔 11 a からアーク 3 に向けて少量のアルゴンガスを送給したところ、アーク 3 がガス流経路に沿って発生し、その陰極点も常にガス噴出口に対向する位置に発生するアーク形態となることが分かった。これは、アーク放電による高温下で、アルゴンガスの電離度が上がり、導電性が周辺部に比し大きくなったためにアルゴンガス流経路に沿ってアークが発生するためであると考えられる。また、中空電極内面は不活性ガスと接しているため、陽極点が安定して形成しやすくなるためであると考えられる。また、既述したようにアルゴンなどの不活性ガスは

、電子との衝突による電離能率が高く、アークを発生しやすい空間を提供する。したがって、中空電極 11 内部の孔 11a から陰極 2 に向けてアルゴンガスの送給を開始してからアーク 3 を発生させるようにすれば、アーク発生初期からアーク発生経路を拘束することができて陰極 2 上のアークの陰極点の不規則な移動を防止することができる。その結果、アーク発生初期から固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができ、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）で高純度の多層カーボンナノチューブの合成物を製造することができる。

この中空電極 11 による静止アーク放電で得られた陰極堆積物を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、その中心部である陰極点位置では、長時間アークにおいても高純度のカーボンナノチューブが合成されていることが判明した。中空電極 11 による静止アーク放電では、前述の図 19 で説明したような陰極ジェットは観察されず、陰極 2 から発生した炭素蒸気はアーク柱と重なる位置に噴出しているものと考えられ、アーク中での炭素原子の濃度を上昇させることによって、カーボンナノチューブの合成効率をも向上させているものと推察された。

なお、中空の陽極電極は炭素材料に限らず、水冷銅電極などの非消耗電極を用いても良い。

また、陽極から陰極へ向けて流す不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスは、例えば図 2 に示すように棒状陽極 111 を用い、棒状陽極 111 に沿わせて別途配置したガスノズル 112 より、陽極側面に沿うように陰極電極に向けてガスを流しても良い。このようにしても、ガス流が十分に層流であれば、ガス流に沿ってアークが発生し、陰極点が固定化される。このことは後述する他の実施形態でも同様である。

なお、中空電極 11 内部の孔 11a から送給するガスは、純アルゴンもしくは 5 % 程度の水素ガスやヘリウムガスを混入したアルゴンガスを用いてもアーク形態に大きな変化は見られなかった。特にアルゴンに水素ガスを数 % ～ 数十 % 混ぜると、アークの安定性を損なうことなく、カーボンナノチューブの収量を増加することができた。これは、水素ガスに電極上で昇華した炭素がクラスタとして成

長するのを防止する効果があり、陰極電極上でカーボンナノチューブが合成されやすい条件となるためであると考えられた。適正ガス流量は、中空電極 11 の孔 11a の断面積に影響され、孔 11a の断面積  $1\text{mm}^2$  当り  $10\sim 400\text{ml/分}$  であった。

図 5 は中空電極孔断面積と内部に流すガス流量とアーク発生形態との関係を示す実験結果のグラフである。図 5 から明らかなように、中空電極 11 の孔 11a から供給する純アルゴンもしくは 5 % 程度の水素ガスやヘリウムガスを混入したアルゴンガスの流量が孔 11a の断面積  $1\text{mm}^2$  当り  $10\text{ml/分}$  よりも少なすぎると、プラズマガスとして十分に機能せず、また流量が孔 11a の断面積  $1\text{mm}^2$  当り  $400\text{ml/分}$  よりも多すぎると、電極周辺部までプラズマガスの濃度が増加し、中央部だけでなく、周辺部でもアーク放電が起こりやすい条件となり、アークを集中させることができなくなる。

本実施形態のように中空電極 11 の孔 11a から供給するガス流量を、中空電極 11 の孔 11a の断面積  $1\text{mm}^2$  当り  $10\sim 400\text{ml/分}$  とすることにより、プラズマガスとして機能させつつ、陽極電極中央部のみが周辺部に比べアーク放電しやすい条件をつくり出すことができる。その結果、陰極点を集中させることができ、純度の高いカーボンナノチューブを収率良く生成することができる。

#### 実施例

陽極電極として、外径  $36\text{mm}$ 、内径  $10\text{mm}$  の中空電極を用い、開放空間（大気圧下・大気雰囲気中）にて中空電極内部の孔から陰極電極に向けて 3 % の水素を含むアルゴンガスを  $10\text{リットル/分}$  の流量送給しながら電流  $500\text{A}$ 、電圧  $35\text{V}$ （アーク長約  $5\text{mm}$ ）にて 1 分間アーク放電を行った。

図 3 はこの中空電極による 1 分間の静止アーク放電で得られた陰極堆積物の中心部の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。この SEM 写真からも明らかなように、陰極堆積物の中心部に高純度の多層カーボンナノチューブが合成されていることが分かる。この 1 分間の静止アーク放電により数  $10\text{mg}$  の高純度の多層カーボンナノチューブが得られた。

#### 実施形態 2.



図4は本発明の実施形態2に係るカーボンナノチューブの製造方法の説明図であり、図中、前述の実施形態1の図1と同一部分には同一符号を付してある。

本実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法は、炭素材料からなる陽極として前述の実施形態1の陽極と同様の軸心部に孔11aを有する中空電極11を用いるとともに、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末21を収容した触媒混入容器22内と中空電極11の孔11aとを接続し、開放空間（大気圧下・大気雰囲気中）にて、触媒混入容器22を介して中空電極11内部の孔11aから陰極2に向けて少量のアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けるとともに、このガス流に乗せて触媒金属粉末または金属化合物粉末21を注入するようにし、その間にアーク3を発生させるようにしている点に特徴を有している。

本実施形態においても中空電極11内部の孔11aから送給するガスとして、純アルゴンもしくは5%程度の水素ガスやヘリウムガスを混入したアルゴンガスを用いた。特にアルゴンに水素ガスを数%～数十%混ぜると、アークの安定性を損なうことなく、カーボンナノチューブの収量を増加することができた。これは既述したように水素ガスに電極上で昇華した炭素がクラスタとして成長するのを防止する効果があり、陰極電極上でカーボンナノチューブが合成されやすい条件となるためであると考えられる。

また、本実施形態においても適正ガス流量は、前述の実施形態1と同様、中空電極11の孔11aの断面積に影響され、孔11aの断面積1mm<sup>2</sup>当り10～400ml/分であり、この適正ガス流量とすることで、プラズマガスとして機能させつつ、陽極電極中央部のみが周辺部に比べアーク放電しやすい条件をつくり出すことができる。その結果、陰極点を集中させることができ、純度の高いカーボンナノチューブを収率良く生成することができる。

なお、使用される金属粉末または金属化合物粉末の種類は、触媒機能のあるものなら何でも良いが、ここではFe、Ni、Co、FeS等の単体もしくはそれらの混合体を使用した。

本実施形態においても中空電極11内部の孔11aから陰極2に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けているので、アーク放電による

高温下で、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの電離度が上がり、導電性が周辺部に比し大きくなる。また、中空電極内面に陽極点が安定して形成されるため、ガス流経路に沿ってアークが発生する拘束アーク形態となる。

さらに、本実施形態では、ガス流に乗せて触媒金属粉末または金属化合物粉末 21 を注入しているので、触媒がアーク熱により超微粒化し、それが核となり、そこから単層のカーボンナノチューブが成長していく。つまり、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）およびその周辺部で高純度の単層カーボンナノチューブの合成物を製造することができる。

### 実施形態 3.

図 6 及び図 7 は本発明の実施形態 3 に係るカーボンナノチューブの製造方法を説明するための陰極予熱温度によるカーボンナノチューブの生成状況を示す陰極点部の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

アーク放電によるカーボンナノチューブの合成では、主として陽極炭素電極から発生した炭素蒸気および炭素イオンが陰極側に拡散し、陽極より温度の低い陰極電極表面にて凝縮することによりカーボンナノチューブ（特に多層カーボンナノチューブ）が合成されるものと考えられている。そのため、陰極の温度は低い方がカーボンナノチューブの成長速度が速く、陰極材料は耐熱性導電材料であれば炭素材料である必要もないとされている。

しかしながら、陽極の炭素蒸気および炭素イオンのみを増加させてもカーボンナノチューブの合成比率は低いものしか生成できず、カーボンナノチューブが生成される陰極の温度を適正な温度範囲に保つことが純度の高いカーボンナノチューブを生成する上で重要であることが本発明者等による実験の結果明らかとなった。すなわち、前述の実施形態 1 又は実施形態 2 と同様の電極構成および条件下で、陰極電極を予め 500～2000℃に加熱しておいてからアーク放電を行うと、陰極点部の温度は予熱がない場合に比べ高い温度にでき、かつ純度の高いカーボンナノチューブを合成できることが確認された。

すなわち、予熱なし（図 6（a））では、カーボンナノチューブが生成しておらず、予熱温度が 500℃（図 6（b））では、カーボンナノチューブが少し生

成しているだけで、予熱の効果はあまりなく、 $2000^{\circ}\text{C}$ （図7（a））では、カーボンナノチューブが多量に生成しており、 $2500^{\circ}\text{C}$ （図7（b））では、陰極炭素の蒸発が激しくなり、カーボンナノチューブの収量も低下していることが分かった。

#### 実施形態4.

図8は本発明の実施形態4に係るカーボンナノチューブの製造方法を説明するための各種炭素材料によるカーボンナノチューブの合成結果を示す説明図である。

高い純度と収量のカーボンナノチューブを合成するためには、前述の実施形態3で説明したように陰極材料のアーク陰極点の温度をある程度高くすることが有利である。通常電極として使用されている炭素電極の電気抵抗率（＝固有抵抗）は $500 \sim 2000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度の範囲であるが、 $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗率を有する炭素材料を陰極材料として使用すると、陰極材料の陰極点近傍では、アーク放電時に高い電流密度となるので、電気抵抗発熱のため陰極点近傍が高温度となる。そのため、陰極を予熱したのと同様な効果が得られ、収量ならびに純度の高いカーボンナノチューブを生成することができる。

また、通常電極として使用されている炭素電極の熱伝導率は $50 \sim 200 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ の範囲であり、炭素材料における電気抵抗率と熱伝導率はほぼ負の相関関係が有る。つまり、電気抵抗率が大きいものは、熱伝導率が低く熱を伝えにくいので、より陰極点近傍が高温度となる。電気抵抗率 $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の炭素材料の熱伝導率は、ほぼ $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下に相当する。

図8では炭素質、黒鉛質、炭素質＋黒鉛質などからなる各種の炭素材料A～Gを用い、前述の第1又は実施形態2と同様の電極構成および条件下でアーク放電を行なって、得られたカーボンナノチューブの収量および純度を、3段階（○：良い，△：ふつう，×：悪い）で評価している。図8から明らかなように通常電極、つまり電気抵抗率（＝固有抵抗）が $500 \sim 2000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度で、熱伝導率が $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上の炭素材料B，C，Dは、いずれもカーボンナノチューブの純度が悪く、収量も炭素材料Bは悪く、炭素材料C，Dはふつうであっ

た。また、電気抵抗率（＝固有抵抗）が  $2000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  を超えていても、 $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  には満たないで、熱伝導率も  $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以上の炭素材料 E は、カーボンナノチューブの収量および純度がいずれもふつうであった。

これに対し、電気抵抗率（＝固有抵抗）が  $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  以上で熱伝導率が  $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以下の炭素材料 A, F, G は、カーボンナノチューブの収量および純度のいずれも良い結果が得られた。

なお、前述の各実施形態ではアーク放電を開放空間（大気圧下・大気雰囲気中）にて行なわせるようにしたものを例に挙げて説明したが、容器内で行なわせることも可能である。すなわち、容器内空間をリリーフ弁を介して外部に開放するとともに、リリーフ弁によって容器内空間を大気圧よりも高い一定気圧に設定し、容器内空間に大気を強制導入して大気雰囲気とし、容器内に配置した中空電極の内部から陰極電極に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながらその間にアーク放電を行わせるようにしてもよい。また逆に大気圧よりも低い容器内空間空間でアーク放電を行わせるようにしてもよい。

#### 実施形態 5.

図 9 は本発明の実施形態 5 に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法の基本原理の説明図である。

図 9 のように炭素材料からなる陽極として軸心部に孔 11a を有する中空電極 11 を用い、開放空間（大気圧下・大気雰囲気中）にて中空電極 11 内部の孔 11a からアーク 3 に向けて少量のアルゴンガスを送給し、中空電極 11 を移動させながらアーク放電を行った場合、アーク 3 の中心部（陰極点）3a が通過した陰極電極上にテープ状の物質が生成され、これらが自然剥離する現象が認められた。このテープ状物質を走査型電子顕微鏡（SEM）および透過型電子顕微鏡（TEM）により観察したところ高純度のカーボンナノチューブの集合体で構成されていることが判明した。このテープ状物質すなわち高純度カーボンナノチューブテープ（以下、高純度 CNT テープという）31 の生成機構（生成メカニズム）は、図 10 のようであると考えられる。

すなわち、アーク 3 の中心部（陰極点）3 a でカーボンナノチューブが合成される機構（メカニズム）は、静止アークの場合と同様であるが、移動アークの場合は、アーク周辺部 3 b でアモルファスカーボン 3 2 が生成されるため、アーク 3 が移動した部分の生成物断面は図 10 上段に示すように、カーボンナノチューブの集合体がアモルファスカーボン 3 2 で挟まれた形となる。しかし、アーク 3 が過ぎ去った後、高温の状態で大気と触れ合うため、結晶的構造欠陥の多いアモルファスカーボン 3 2 が優先的に酸化・燃焼し、一部が焼失する（図 10 中段）。さらに、その後の陰極電極 2 の冷却過程にて、非晶質カーボンの層と高純度カーボンナノチューブ集合体との熱膨張率の相違により、高純度のカーボンナノチューブがテープ状に剥離する現象を起こす（図 10 下段）ものと考えられる。このように、中空電極 1 1 の移動アーク放電により、効率的に高純度のカーボンナノチューブを合成できるとともに、いたって容易にテープ状の高純度カーボンナノチューブの集合体を回収できる。

## 実施例

前述の実施形態 1 と同様に陽極電極として、外径 3.6 mm、内径 1.0 mm の中空電極を用い、開放空間（大気圧下・大気雰囲気中）にて中空電極内部の孔から陰極電極に向けて 3 % の水素を含むアルゴンガスを 10 リットル／分の流量供給しながら電流 500 A、電圧 35 V（アーク長約 5 mm）にて 1 分間アーク放電を行った。

この 1 分間の静止アーク放電により、前記図 3（a）（b）の走査型電子顕微鏡（SEM）写真で説明したように、陰極堆積物の中心部に数 10 mg の高純度の多層カーボンナノチューブが合成された。

次に、図 11 に高純度 CNT テープ 31 A の合成方法を示す。陽極電極として、外径 1.0 mm、内径 4 mm の中空炭素電極 1 1 を用い、陰極電極として直径 3.5 mm の円柱状炭素電極 2 A を用いた。陰極電極を回転させるとともに、中空炭素電極 1 1 を陰極電極の軸方向に直線的に移動させて、陰極電極上に螺旋を描く形で陰極点を移動させた。陰極電極の回転速度は 1.5 回転／分であり、中空炭素電極（陽極電極）1 1 の横方向（図 11 中に矢印で示す）の移動速度は 3.5 mm／分、

陰極電極上のアーク発生点の移動速度は約 170 mm/分である。また、アーク放電は、開放空間（大気圧下・大気雰囲気中）で行い、中空電極内から送給するガスには純アルゴンガスを用い、流量は 1 リットル/分とした。放電条件は、電流 100 A、電圧 20 V（アーク長約 1 mm）である。アーク放電後、陰極電極上で陰極点が移動した螺旋状の位置に、幅 2 ～ 3 mm 程度、厚さ 100 ミクロン程度のテープ状の高純度 CNT が合成された。この CNT テープの幅および厚さは、電極の形状、サイズおよび合成条件により変化させることが可能である。図 12（a）（b）に合成された高純度 CNT テープの SEM 写真を示す。テープ表面には 1 ミクロン程度の球状の非晶質カーボンが取り付いているが、内部は高純度のカーボンナノチューブの集合体で構成されている。この程度の量の非晶質カーボンは酸化雰囲気中の熱処理により容易に除去が可能である。

図 13 に二条の高純度 CNT テープ 31 A, 31 B の合成方法を示す。陽極電極として、外径 10 mm、内径 4 mm の 2 つの中空炭素電極 11 A, 11 B を用い、陰極電極として直径 35 mm の円柱状炭素電極 2 A を単一用いた。陰極電極を回転させるとともに、中空炭素電極 11 A, 11 B をともに陰極電極の軸方向に直線的に移動させて、螺旋のピッチが同一となるように陰極電極上に二条の螺旋を描く形で陰極点を移動させた。また、アーク放電は、開放空間（大気圧下・大気雰囲気中）で行い、中空電極内から送給するガスには純アルゴンガスを用い、流量はそれぞれ 1 リットル/分とした。放電条件は、電流 100 A、電圧 20 V（アーク長約 1 mm）である。

単一陽極電極による図 11 の高純度 CNT テープの合成方法では、アーク発生点の適正相対移動速度は既述したように約 170 mm/分であったが、複数陽極電極による図 13 の高純度 CNT テープの合成方法では、アーク発生点の適正相対移動速度は、単一陽極電極の場合の約 1.8 倍である 310 mm/分であった。これは、2 つの熱源が相互に影響するため、適正な温度履歴が得られる電極の相対移動の速度が単一陽極電極の場合に比べ、約 1.8 倍になったものと推察された。この予熱または加熱度合いの増加に伴う、テープ状物質が生成される最適なアーク発生点の相対移動速度の上昇現象は、後述する他の実施形態でも観察された。

陰極表面の温度履歴に影響する因子を種々変化させた検討の結果、本発明を実現する上では、前記アーク発生点の相対移動速度が10mm/分～1000mm/分の範囲、好ましくは相対移動速度が50mm/分～500mm/分の範囲、さらには相対移動速度が100mm/分～350mm/分の範囲であれば、極めて良好なカーボンナノチューブが密集したテープ状物質を生成することができることが分かった。相対移動速度が10mm/分未満の極めて遅い移動では、陰極表面の温度履歴に影響する因子を種々変化させても、適正な範囲の温度履歴を得ることは難しかった。つまり、所定のピーク温度が得られるようにアーク入熱などを設定すると、その後の冷却速度が著しく低下するため、生成されたカーボンナノチューブが長時間高温に曝され、純度が低下する。また、相対移動速度を1000mm/分超とした場合も、同様に適正な範囲の温度履歴を得ることは難しかった。つまり、たとえば所定のピーク温度が得られるようにするためには、単位時間あたりのアーク入熱を大きく設定しなければならず、そうすると陽極の消耗が著しくなり、長時間の運転は困難となる。また、ピーク温度付近での滞留時間が短くなり、生成されるカーボンナノチューブの厚みも極端に薄くなって、テープ状物質が生成されなくなる。

単一陽極電極による図11の高純度CNTテープの合成方法において、中空炭素電極11の直線移動を停止した状態にて、陰極電極である円柱状炭素電極2Aを回転させ、同一円周上に繰返し放電を行った場合、陰極電極が1周する間は、テープ状のカーボンナノチューブが連続して生成するが、2週目以降ではカーボンナノチューブは生成されるもののテープ状として回収できる割合が急激に低下した。これは、1週目の放電にて、放電軌跡部の陰極材質が変化、たとえば放電による熱のため黒鉛化が促進され電気抵抗率が減少もしくは熱伝導度が増加し、2週目以降の温度履歴が大きく変化すること、および、1週目の放電にて、陰極材料表面の酸化が起こり、表面粗さが増大しテープ状に剥離しにくくなったためと考えられる。これに対して、中空炭素電極11を直線移動させて、アーク放電の軌跡を螺旋状とし、陰極表面上の一度陰極点が形成された領域に再び陰極点が位置しないように移動させた場合は、放電発生部の軌跡全体に渡り、テープ状のカーボンナノチューブを合成、採取することができた。なお、アーク放電による

陰極材料の変質および表面酸化は放電発生部近傍でも起こるため、軌跡同士の間隔は4 mm以上、より好ましくは8 mm以上とすることが望ましい。このように、陰極表面のアーク放電発生部軌跡が交差しないように相対移動することにより、安定してテープ状のカーボンナノチューブを合成することができる。なお、陰極の熱による変質部は表面層のみに限られているため、変質部分を研削または研磨などで簡単に除去でき、その後に再度使用することができる。

図14及び図15はいずれも本実施形態のCNTテープを用いた電界放出型電極を模式的に示した図である。カーボンナノチューブを含むテープ状物質31は、カーボンナノチューブの純度も高く、かつ合成されたままの状態、つまり1本1本のカーボンナノチューブが互いに部分的にしか接しておらず、その細束性を維持した状態で、均一な薄い膜状であるので、そのまま2つの基板50、50間に挟み込む、もしくはそのまま基板50や電極上に貼付け、高性能の電界放出型電極として用いることができる。例えば、テープ状物質31を2つの基板50、50で挟み込み、テープ状物質31の一端がはみ出る形態とすれば良い。もしくは基板50の片面に導電性接着剤等51を塗り、テープ状物質31を貼り付ければよく、その後の表面処理等は不要であるため、製造工程ならびに製造コストの低減が図れる。ここで、導電性接着剤51としては、銀やニッケル、アルミなどの金属粉末、またはグラファイト粉末を溶剤に混ぜ合わせた導電性ペーストなどが使用できる。溶剤の含有率が高いと、ペーストの粘性が下がり、ペーストが毛管現象によりテープ状物質31の細部にまでしみこみ、テープを構成するカーボンナノチューブが束状に集結してしまう。テープ表面のカーボンナノチューブが束状に集結してしまうと、何らかの表面処理を施さなければ、良好な電界放出特性が得られない。このようなことを防止するために、粘性の高い、溶剤の含有率の低いペーストを用いて、テープ状物質31を貼り付けることが望ましい。粘性の高いペーストでも、テープ内部への浸透が幾分あるが、テープ状物質31の表面のカーボンナノチューブにまで浸透が及ばなければ、電界放出特性に影響は出ない。なお、テープ状物質31をペーストで貼付け、かつ基板で挟み込む形態としても良い。

このようにして、カーボンナノチューブが密集したテープ状物質31を用いる



ことによって、カーボンナノチューブを電子源としての特性を発揮しやすい形態とした電界放出型電極を簡単に製造することができる。

図 2 1 は CNT テープを用いた電界放出型電極の製造方法の他の実施例を説明する模式図である。この実施例では、カーボンナノチューブを含むテープ状物質 1 1 0 が、2 つの基板 1 2 1, 1 2 2 間に挟圧された後、剥がされることにより、これら基板 1 2 1, 1 2 2 に付着される。

まず、厚さ 5 0 ~ 5 0 0  $\mu$ m 程度のテープ状あるいはシート状のテープ状物質 1 1 0 を一対の基板 1 2 1, 1 2 2 の間に配置する(図 2 1 の (a))。次に、テープ状物質 1 1 0 を挟み付け加圧する(図 2 1 の (b))。さらに、一対の基板 1 2 1, 1 2 2 を引き離す(図 2 1 の (c))。

このとき、テープ状物質 1 1 0 は厚さ方向で 2 枚に引き剥がされるから、基板 1 2 1, 1 2 2 には、それぞれ引き剥がされたテープ状物質 1 1 1, 1 1 2 (以下、テープ状剥離物質と称す)が付着している。すなわち、基板 1 2 1 とテープ状剥離物質 1 1 1 とによって電界放出型電極 1 4 1 が、基板 1 2 2 とテープ状剥離物質 1 1 2 とによって電界放出型電極 1 4 2 がそれぞれ形成されている。

基板材料としては導電性の金属や金属化合物および不導体のガラスや樹脂等、種々材料が使用可能である。

図 2 2 は前記図 2 1 の製造方法にて製作された電界放出型電極を模式的に示す図であり、図 2 1 と同じ部分には同じ符号を付してある。

基板 1 2 1 にテープ状剥離物質 1 1 1 が付着(付着面を 1 1 1 B とする)し、テープ状剥離物質 1 1 1 の表面 1 1 1 T ではカーボンナノチューブ繊維が毛羽立っている(以下、詳細に説明する)。

#### 接合面

図 2 3 は前記図 2 1 の製造方法にて製作された電界放出型電極における、基板 1 2 1 とテープ状剥離物質 1 1 1 との接合面 1 1 1 B 近傍の電子顕微鏡写真であり、前記加工によって得られたテープ状剥離物質 1 1 1 の引き剥がし面 1 1 1 T

の上に粘着テープを一旦貼りつけた後、この粘着テープを引き剥がし、基板 1 2 1 を切断研磨したものである。

元素分析結果によれば、写真中央部の白い部分がカーボンナノチューブ繊維、それより下側はアルミニウム基板であることが確認されており、粘着テープによる引き剥がし程度では、ほとんどのカーボンナノチューブ繊維が基板 1 2 1 の表面上に残存している。

すなわち、カーボンナノチューブ繊維と基板 1 2 1 とは隙間無く密着し、カーボンナノチューブ繊維と基板との接合強さがカーボンナノチューブ繊維と粘着テープとの接合強さよりも大きいことが示されている。

さらに、接合前のアルミニウム基板は、表面凹凸が  $0.1 \mu\text{m}$  以下まで鏡面仕上げされたものであるが、加圧後は全体的に凹凸が数  $\mu\text{m}$  程度に増大していることから、加圧による基板の微小変形が起きている。このことから、加圧によってカーボンナノチューブ繊維との接触面積の増大や密着、さらにはカーボンナノチューブ繊維の当該基板へのくい込みが生じ、いわゆる機械的接合の状態も存在するものと推定される。

よって、基板 1 2 1, 1 2 2 へのカーボンナノチューブの付着機構は、加圧によって、カーボンナノチューブの一部が基板 1 2 1, 1 2 2 の材料表面の凹凸に入り込み、機械的な引っかかりを生じることによって結合力を発生する、いわゆる投錨機構（機械的結合）、基板 1 2 1, 1 2 2 の材料表面が変形しカーボンナノチューブがめり込むことによって生じる同効果、カーボンナノチューブを構成している炭素原子の一部が基板 1 2 1, 1 2 2 の原子と結合する化学的接合、およびファンデルワールス力などの物理的結合、のうちのいずれか一つまたは各種の結合力が組合わさって作用しているものと考えられる。

#### 引き剥がし面

図 2 4 および図 2 5 は前記図 2 1 に示す製造方法におけるテープ状剥離物質 1 1 1 の引き剥がし面 1 1 1 T を示す電子顕微鏡写真であって、図 2 4 は引き剥がし面 1 1 1 T を上から見たもの、図 2 5 は引き剥がし面 1 1 1 T を垂直に切断したものである。

図 2 4 および図 2 5 において、カーボンナノチューブ繊維層の表面に羽毛のような模様が全面に観察される。また、羽毛のような箇所を横方向から見ると、カーボンナノチューブ繊維が毛羽立って開放空間に向けて伸びている。すなわち、絡み合っていたカーボンナノチューブ繊維が前記製造方法によって解きほぐされたものと推定される。

すなわち、テープ状物質を構成しているカーボンナノチューブ繊維の 1 本 1 本は、互いに複雑に絡み合いながらテープを構成している。そして、カーボンナノチューブは圧縮されると相互に結集する性質があるため、加圧時にはカーボンナノチューブは結集するものの、その結集力は基板への付着力より弱いものである。したがって、加圧した後、基板 1 2 1, 1 2 2 を引離すと、基板 1 2 1, 1 2 2 に付着している絡まり合ったカーボンナノチューブ繊維は、その結集部から解きほぐされ（引き剥がされ）て切断されるから、該切断されたカーボンナノチューブ繊維は引き離し方向に平行（基板 1 2 1, 1 2 2 の対向する面に垂直）に配向されたものと考えられる。

つまり、テープ状物質 1 1 0 を構成するカーボンナノチューブ繊維は、その長さが十分に長く、かつ複雑に絡み合っていることとによって、引き離した後、引き剥がし面 1 1 1 T, 1 1 2 T が毛羽立った形態を有しているものと推定される。

よって、基板 1 2 1, 1 2 2 とテープ状剥離物質 1 1 1, 1 1 2 との付着面 1 1 1 B, 1 1 2 B における導電性が保証され、且つ引き剥がし面 1 1 1 T, 1 1 2 T における電子放出特性に優れた電界放出型電極が簡単に製造される。

すなわち、引き剥がされたままの状態でも電気機器または電子装置に設置することができるから、カーボンナノチューブ繊維が密集したテープ状物質を用いることによって、カーボンナノチューブを電子源としての特性を発揮しやすい形態に貼り付けた電界放出型電極を簡単に製造することができる。

図 2 6 は CNT テープを用いた電界放出型電極の製造方法の更に他の実施例を説明する模式図であり、前記図 2 1 と同じ部分には同じ符号を付してある。

この実施例でも、基本的にカーボンナノチューブを含むテープ状物質 1 1 0 が

、2つの基板122, 123間に挟圧された後、剥がされることにより、これら基板121, 123に付着されるが、ここでは一方の基板123が他方の基板122よりも変形能が高い物質（以下、変形板と称す）で構成されている。まず、テープ状物質110を基板122と変形板123との間に配置する（図26の（a））。次に、テープ状物質110を挟み付け加圧する（図26の（b））。さらに、基板122と変形板123とを引き離す（図26の（c））。

このとき、テープ状物質110は厚さ方向で2枚に引き剥がされるから、基板122および変形板123には、それぞれテープ状剥離物質112, 113が付着している。

すなわち、基板122とテープ状剥離物質112とによって電界放出型電極142が、変形板123とテープ状剥離物質113とによってテープ状物質付着変形板143が、それぞれ形成されている。

なお、変形板123の表面が加圧によって変形するため、テープ状物質付着変形板143の表面でテープ状剥離物質113の周囲に盛り上がり部124が形成されている。すなわち、変形板123が塑性流動を起こすことによって、相手側基板122に対してその表面全体に加圧力が均一に働くようになる。この結果、付着ムラのない、より均一なカーボンナノチューブの付着面112Bを得ることができる。

特に、基板122の表面が完璧に平滑でない場合であっても、基板122の比較的突出した部分および比較的陥没した部分の何れの部分にも、加圧力が均一に働くから、均一な付着が得られる。よって、引き剥がされた際に、付着面112Bが基板122の表面から部分的に剥離することがない。すなわち、付着面112Bにおける均一な付着強度が保証されることになる。

なお、アーク放電によってテープ状物質110を合成する際に陽極側に位置したテープ状物質110の面の方が、陰極側の面より基板への付着力が強い（テープ状物質の陰極電極側は、多少陰極の炭素材料が付着してカーボンナノチューブの純度が陽極側よりも悪い）。また、変形能の大きい変形板123の方が基板122よりも付着力が強い。このため、テープ状物質110の陽極側の面を基板122側にし、陰極側の面を変形板123側に配置すれば、それぞれの面における

付着強度が略等しく（それらの差が小さく）なり、且つ基板 1 2 2 に付着ムラのない、より均一なカーボンナノチューブの付着面 1 1 2 B を得ることができる。

また、基板 1 2 2 の材料としては導電性の金属や金属化合物および不導体のガラスや樹脂等、種々材料が使用可能である。

たとえば、基板 1 2 2 をステンレス円盤（たとえば、直径 5 mm）とした場合、変形板 1 2 3 としてインジウムのブロックを用いることができる。また、鉛、はんだ、アルミニウム等を用いても同様な結果が得られた。

図 2 7 は CNT テープを用いた電界放出型電極の製造方法の更に他の実施例を説明する模式図であり、前記図 2 6 と同じ部分には同じ符号を付してある。

この実施例では、まず図 2 7 の（a）のように基板 1 2 2 と、変形板 1 2 3 と、テープ状物質 1 1 0 の平面視形状をそれぞれ略同一にして、この平面視形状と同一形状の貫通孔を具備する雌型 1 5 0（ダイスに相当）の中に配置する。

次に、図 2 7 の（b）のように雌型 1 5 0 内の変形板 1 2 3 をパンチ 1 6 0 にて押圧する。このとき、変形板 1 2 3 の外郭は雌型 1 5 0 に拘束されて外郭方向に変形しないから、テープ状物質 1 1 0 への加圧が確実になる。

その後、図 2 7 の（c）のように基板 1 2 2 と変形板 1 2 3 とを引き離す。これにより、前記図 2 6 と同様に基板 1 2 2 とこれに付着したテープ状剥離物質 1 1 2 とによって電界放出型電極 1 4 2 が形成され、変形板 1 2 3 とこれに付着したテープ状剥離物質 1 1 3 とによってテープ状物質付着変形板 1 4 3 が形成される。

このように、テープ状物質 1 1 0 を、これと平面的に同一形状の基板 1 2 2 および変形板 1 2 3 により両側より挟み、これらと平面的に同一形状の貫通孔を有する雌型 1 5 0 内に配置して、パンチ 1 6 0 にて押圧することで、変形板 1 2 3 が加圧によって外周側に変形すること、その表面が盛り上がることもなく、より均一な付着が得られる。なお、引き剥がしは、通常、雌型 1 5 0 の外で行われる。

図 2 8 は本発明に係る電界放出型電極の電界放出特性を従来法と比較したもの

であって、真空中で、電界放出型電極を陰極とし、陽極との距離を 0.1 mm として、所定の電流密度 ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ) が得られる際の印加電圧を比較したものである。

従来法に比べ、本発明による電界放出型電極は、所定の電流密度が得られる際の印加電圧が格段に減少し、電子放出能が極めて高いことが確認されている。

すなわち、粉末状のカーボンナノチューブを含むペーストを印刷したものは印加電圧が 680 V であるのに対して、テープ状物質を貼り付けたものは印加電圧が 440 V であった。さらに、基板同士で挟み付ける方法や基板と変形板とによって挟み付ける方法によるものは印加電圧が 210 V や 192 V であって、電子放出能が向上していることが確認された。

#### 実施形態 6.

本発明の実施形態 6 に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法の基本原理は前記図 4 で説明したとおりであり、それに電極の相対移動による陰極電極上のアーク発生点の移動が加わったものである。

すなわち、本実施形態に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法は、図 4 のように炭素材料からなる陽極として前述の実施形態 5 の陽極と同様の軸心部に孔 11a を有する中空電極 11 を用いるとともに、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末 21 を収容した触媒混入容器 22 内と中空電極 11 の孔 11a とを接続し、開放空間（大気圧下・大気雰囲気中）にて、触媒混入容器 22 を介して中空電極 11 内部の孔 11a から陰極電極 2 に向けて少量のアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けるとともに、このガス流に乗せて触媒金属粉末または金属化合物粉末 21 を注入し、更に中空電極 11 を陰極炭素電極 2 に対し相対移動させながらアーク放電を行うようにした点に特徴を有している。

本実施形態においても中空電極 11 内部の孔 11a から送給するガスとして、純アルゴンもしくは 5 % 程度の水素ガスやヘリウムガスを混入したアルゴンガスを用いた。特にアルゴンに水素ガスを数 % ~ 数十 % 混ぜると、アークの安定性を

損なうことなく、カーボンナノチューブの収量を増加することができた。これは既述したように水素ガスに電極上で昇華した炭素がクラスタとして成長するのを防止する効果があり、陰極電極上でカーボンナノチューブが合成されやすい条件となるためであると考えられる。

また、本実施形態においても適正ガス流量は、前述の実施形態5と同様、中空電極11の孔11aの断面積に影響され、孔11aの断面積1mm<sup>2</sup>当り10～400ml/分であり、この適正ガス流量とすることで、プラズマガスとして機能させつつ、陽極電極中央部のみが周辺部に比べアーク放電しやすい条件をつくり出すことができる。その結果、陰極点を集中させることができ、純度の高いカーボンナノチューブを収率良く生成することができる。

なお、本実施形態において使用される金属粉末または金属化合物粉末の種類は、触媒機能のあるものなら何でも良いが、ここではFe、Ni、Co、FeS等の単体もしくはそれらの混合体を使用した。

本実施形態においても中空電極11内部の孔11aからアーク3に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けているので、アーク放電による高温下で、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの電離度が上がり、導電性が周辺部に比し大きくなる。また、中空電極内面に陽極点が安定して形成されるため、ガス流経路に沿ってアークが発生する拘束アーク形態となる。

さらに、本実施形態では、ガス流に乗せて触媒金属粉末または金属化合物粉末21を注入しているので、触媒がアーク熱により超微粒化し、それが核となり、そこから単層のカーボンナノチューブが成長していく。つまり、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）およびその周辺部で高純度の単層カーボンナノチューブの合成物を製造することができる。そして、中空電極11を移動させながらアーク放電を行うことで、前記図9で説明したものと同様にアーク3の中心部（陰極点）が通過した陰極電極上に高純度の単層カーボンナノチューブを含むテープ状の物質31を生成することができる。

#### 実施形態7.

図16は本発明の実施形態7に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質

およびカーボンナノチューブの製造方法の説明図であり、図中、前述の実施形態 5 の図 1.1 と同一部分には同一符号を付してある。

アーク放電によるカーボンナノチューブの合成では、主として陽極炭素電極から発生した炭素蒸気および炭素イオンが陰極側に拡散し、陽極より温度の低い陰極電極表面にて凝縮することによりカーボンナノチューブ（特に多層カーボンナノチューブ）が合成されるものと考えられている。そのため、陰極の温度は低い方がカーボンナノチューブの成長速度が速く、陰極材料は耐熱性導電材料であれば炭素材料である必要もないとされている。

しかしながら、陽極の炭素蒸気および炭素イオンのみを増加させてもカーボンナノチューブの合成比率は低いものしか生成できず、カーボンナノチューブが生成される陰極の温度を適正な温度範囲に保つことが純度の高いカーボンナノチューブを生成する上で重要であることが本発明者等による実験の結果明らかとなった。すなわち、前述の実施形態 5 又は実施形態 6 と同様の電極構成および条件下で、図 1.6 のように陰極電極 2 A 全体を別電源（交流電源）による通電加熱してからアーク放電を行うと、陰極点部の温度は予熱がない場合に比べ高い温度にでき、かつ純度の高いカーボンナノチューブを含むテープ状物質を合成できることが分かった。

このように、高い純度と収量のカーボンナノチューブを合成するためには、陰極点部の温度をある程度高くすることが有利である。通常電極として使用されている炭素電極の電気抵抗率（＝固有抵抗）は  $500 \sim 2000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  程度の範囲であるが、 $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  以上の電気抵抗率を有する炭素材料を陰極材料として使用すると、陰極材料の陰極点近傍では、アーク放電時に高い電流密度となるので、電気抵抗発熱のため陰極点近傍が高温度となる。そのため、陰極を加熱したのと同様な効果が得られ、収量ならびに純度の高いカーボンナノチューブを生成することができる。

また、通常電極として使用されている炭素電極の熱伝導率は  $50 \sim 200 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  の範囲であり、炭素材料における電気抵抗率と熱伝導率はほぼ負の相関関係が有る。つまり、電気抵抗率が大きいものは、熱伝導率が低く熱を伝えにくいので、より陰極点近傍が高温度となる。電気抵抗率  $4000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  以上の炭



素材料の熱伝導率は、ほぼ  $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以下に相当する。

#### 実施形態 8.

図 17 は本発明の実施形態 8 に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法の説明図であり、図中、前述の実施形態 5 の図 11 と同一部分には同一符号を付してある。

本実施形態のカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法は、前述の実施形態 5 又は実施形態 6 と同様の電極構成および条件下で、図 17 のようにアーク 3 の陰極点もしくは陰極電極 2 A 上のアーク軌道におけるアーク前方部分を、レーザ発振器からのレーザ光線によって加熱しながらアーク放電を行うようにしたものである。

本実施形態においても、陰極点部の温度は加熱がない場合に比べ高い温度にでき、かつ純度の高いカーボンナノチューブを含むテープ状物質を合成することができた。

#### 実施形態 9.

図 18 は本発明の実施形態 9 に係るカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法の説明図であり、図中、前述の実施形態 5 の図 11 と同一部分には同一符号を付してある。

本実施形態のカーボンナノチューブを含むテープ状物質およびカーボンナノチューブの製造方法は、前述の実施形態 5 又は実施形態 6 と同様の電極構成および条件下で、図 18 のようにアーク 3 の陰極点の軌跡上に生成されている生成物すなわち高純度 CNT テープ 3 A に、ガスノズルからガスを吹付けるようにしたものである。

テープ状物質生成後に生成物にガスを吹付け、生成物を冷却することにより、テープ状物質の剥離を促進させることができる。吹付けるガスは、可燃性のもの以外の冷却効果があるものなら空気、窒素等、何でも使用可能である。テープ状物質は陰極電極 2 A 上に薄い膜状に生成されているので、ガスを吹付けることにより、陰極電極 2 A より温度低下が急速に進み、テープ状物質と陰極電極との間

に熱応力が働いて、剥離が著しく促進される。

さらに、吹付けるガスが酸素を含んでいる場合や、または酸素を含んでいなくても大気雰囲気中では、ガスを吹付けることによって大気を多少巻き込むため、テープ状物質表裏面に付着している多結晶黒鉛および非晶質炭素の薄皮や粒子の酸化・燃焼を促進する作用があり、その結果、テープ状物質のカーボンナノチューブ純度が上がるとともに、陰極とテープ状物質の付着力が弱まり、テープ状物質の剥離が促進される。

なお、陰極とテープ状物質の付着力は、陰極材料の表面の算術平均粗さ (Ra) によっても変動する。すなわち、陰極材料の表面粗さが粗い場合 (算術平均粗さ (Ra) が  $4.0 \mu\text{m}$  以上の場合)、陰極とテープ状物質の付着力が高まり、容易には剥離を起こさなくなる。したがって、陰極電極として、表面の算術平均粗さ (Ra) が  $3.2 \mu\text{m}$  以下の炭素材料とすることで、陰極とテープ状物質の付着力を弱め、熱応力により自然剥離させることにより、テープ状物質の回収をいたって容易にすることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. アーク放電法で生成された、カーボンナノチューブを含むテープ状物質。
2. 厚さ10～500 $\mu$ m、幅1～10mm、かつ任意の長さを有し、主としてカーボンナノチューブの綿状集合体を有するカーボンナノチューブを含むテープ状物質。
3. 陽極電極から、炭素材料からなる陰極電極に向けて供給されるガスの流れに沿ってアーク放電経路を形成させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させて合成してなるカーボンナノチューブを含むテープ状物質。
4. 中空の陽極電極の内部から、炭素材料からなる陰極電極に向けて供給されるガスの流れに沿ってアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させて合成してなるカーボンナノチューブを含むテープ状物質。
5. 中空の陽極電極の内部から、炭素材料からなる陰極電極に向けて触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に供給されるガスの流れに沿ってアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させて合成してなるカーボンナノチューブを含むテープ状物質。
6. アーク放電が大気雰囲気中にて行なわれてなる請求項1乃至請求項5のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質。
7. 陽極電極から陰極電極に向けて供給するガスとして、アルゴンもしくはアルゴンと水素ガスの混合ガスを用いてなる請求項3乃至請求項6のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質。

8. 両電極を、アークの発生と終了位置付近を除き、陰極表面上のアーク発生点がほぼ同一の温度履歴を経るように相対移動させて合成してなる請求項1乃至請求項7のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質。

9. 陰極表面上の一度陰極点が形成された領域に再び陰極点が位置しないように移動させて合成したことを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質。

10. 陰極電極全体またはアークの陰極点もしくは陰極電極上のアーク軌道におけるアーク前方部分を、加熱しながらアーク放電を行い、合成してなる請求項1乃至請求項9のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質。

11. 陰極電極として、電気抵抗率が $4000\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上もしくは熱伝導率が $40\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以下の炭素材料を用いて合成してなる請求項1乃至請求項10のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質。

12. 陰極電極として、表面の算術平均粗さ(Ra)が $3.2\mu\text{m}$ 以下の炭素材料を用いて合成してなる請求項1乃至請求項11のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質。

13. アークの陰極点の軌跡上に生成されている生成物に、アーク放電直後の冷却過程において、ガスを吹付けて、合成してなる請求項1乃至請求項12のいずれかに記載のカーボンナノチューブを含むテープ状物質。

14. 前記請求項1乃至請求項13のいずれかのカーボンナノチューブを含むテープ状物質を基板に挟み付け、もしくは基板に貼付けてなる電界放出型電極。

15. 前記請求項1乃至請求項13のいずれかのカーボンナノチューブを含むテ

ープ状物質を、基板同士もしくは基板と該基板より変形能の高い物質との間に挟み、加圧後引離し、前記基板に剥がされた前記テープ状物質が付着してなる電界放出型電極。

16. 前記請求項1乃至請求項13のいずれかのカーボンナノチューブを含むテープ状物質を、その合成時における陽極側の面が前記基板に当たるように挟み込むことを特徴とする請求項15記載の電界放出型電極。

17. 前記請求項1乃至請求項13のいずれかのカーボンナノチューブを含むテープ状物質を基板に挟み付け、もしくは導電性接着剤で基板に貼付けることを特徴とする電界放出型電極の製造方法。

18. 前記請求項1乃至請求項13のいずれかのカーボンナノチューブを含むテープ状物質を、基板同士もしくは基板と該基板より変形能の高い物質との間に挟み、加圧後引離し、前記基板に剥がされた前記テープ状物質を付着させることを特徴とする電界放出型電極の製造方法。

19. 前記請求項1乃至請求項13のいずれかのカーボンナノチューブを含むテープ状物質を、その合成時における陽極側の面が前記基板に当たるように挟み込むことを特徴とする請求項18記載の電界放出型電極の製造方法。

20. 陽極電極から炭素材料からなる陰極電極に向けて供給されるガスの流れに沿ってアーク放電経路が形成されることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

21. アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、  
陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から炭素材料からなる陰極電極に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながらその間にアークを発生させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

22. 陽極電極から触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に炭素材料からなる陰極電極に向けて供給されるガスの流れに沿ってアーク放電経路が形成されることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

23. アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から炭素材料からなる陰極電極に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に吹付けながらその間にアークを発生させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

24. アーク放電を、大気雰囲気中にて行なわせることを特徴とする請求項20乃至請求項23のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

25. 中空電極の内部から陰極電極に向けて吹付ける不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量を、中空電極の孔の断面積 $1\text{ mm}^2$ 当り $10\sim400\text{ ml/分}$ としたことを特徴とする請求項21, 23, 24のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

26. 不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスとして、アルゴンもしくはアルゴンと水素ガスの混合ガスを用いることを特徴とする請求項20乃至請求項25のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

27. アーク放電に際し、陰極電極を予め $500\sim2000^\circ\text{C}$ に加熱しておくことを特徴とする請求項20乃至請求項26のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

28. 陰極電極として、電気抵抗率が $4000\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上もしくは熱伝導率が $40\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下の炭素材料を用いることを特徴とする請求項20乃至請求

項 27 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

2.9. アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、

陽極電極から、炭素材料からなる陰極電極に向けて供給される不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流れに沿ってアーク放電経路を形成させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

30. アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、

陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から、炭素材料からなる陰極電極に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながら、その間にアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

31. アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、

陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部から、炭素材料からなる陰極電極に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末または金属化合物粉末と共に吹付けながら、その間にアークを発生させ、同時に両電極の相対位置を移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で移動させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

32. 両電極の相対位置の移動によって、アークの陰極点を陰極材料表面上で速度 10 mm/分～1000 mm/分の範囲で相対移動させることを特徴とする請求項 29 乃至請求項 31 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

33. アーク放電を、大気雰囲気中にて行なわせることを特徴とする請求項 29 乃至請求項 32 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

34. 中空電極の内部から陰極電極に向けて吹付ける不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの流量を、中空電極の孔の断面積  $1\text{ mm}^2$  当り  $10\sim400\text{ ml/分}$  としたことを特徴とする請求項30乃至請求項33のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

35. 不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスとして、アルゴンもしくはアルゴンと水素ガスの混合ガスを用いることを特徴とする請求項29乃至請求項34のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

36. 両電極を、アークの発生と終了位置付近を除き、陰極表面上のアーク発生点がほぼ同一の温度履歴を経るように相対移動させることを特徴とする請求項29乃至請求項35のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

37. 陰極表面上の一度陰極点が形成された領域に再び陰極点が位置しないように移動させることを特徴とする請求項29乃至請求項36のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

38. 陰極電極全体またはアークの陰極点もしくは陰極電極上のアーク軌道におけるアーク前方部分を、加熱しながらアーク放電を行うことを特徴とする請求項29乃至請求項37のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

39. 陰極電極として、電気抵抗率が  $4000\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$  以上もしくは熱伝導率が  $40\text{ W/m}\cdot\text{K}$  以下の炭素材料を用いることを特徴とする請求項29乃至請求項38のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

40. 陰極電極として、表面の算術平均粗さ ( $R_a$ ) が  $3.2\text{ }\mu\text{m}$  以下の炭素材料を用いることを特徴とする請求項29乃至請求項39のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。



４１．アークの陰極点の軌跡上に生成されている生成物に、アーク放電直後の冷却過程において、ガスを吹付けて、合成することを特徴とする請求項２９乃至請求項４０のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

４２．カーボンナノチューブはテープ状に集合体を構成していることを特徴とする請求項２９乃至請求項４１のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

図 1

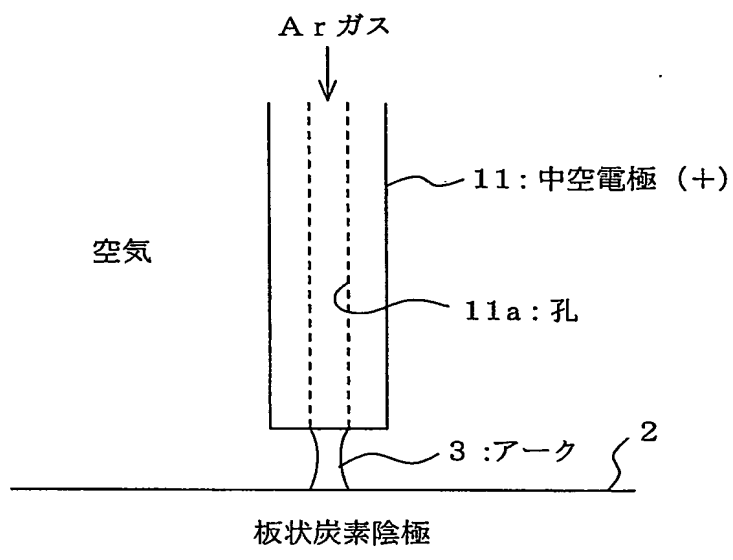


図 2

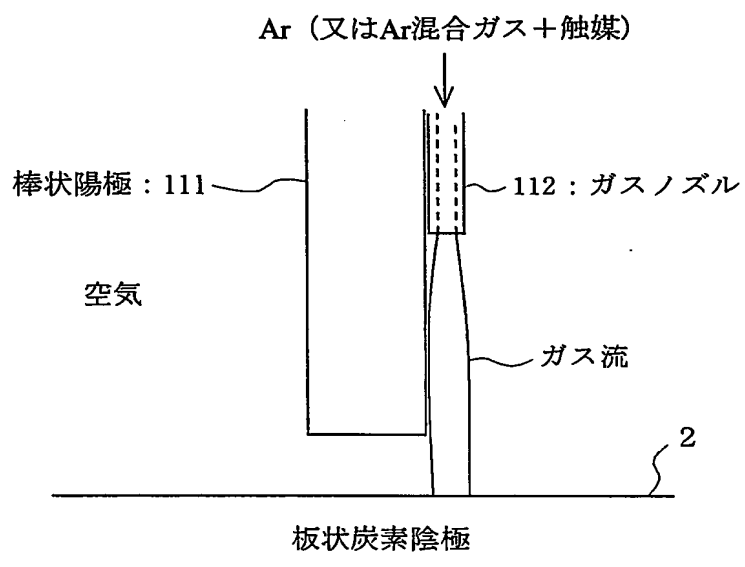
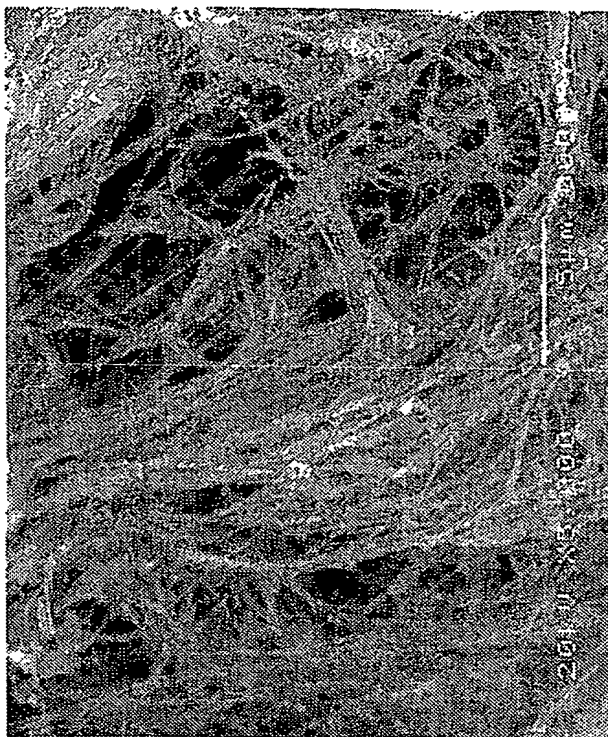


図 3

(b)



(a)

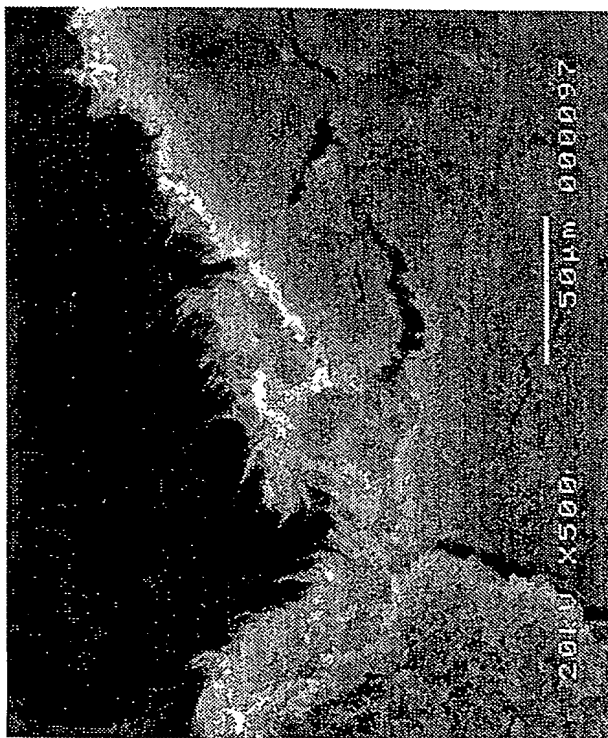


図 4

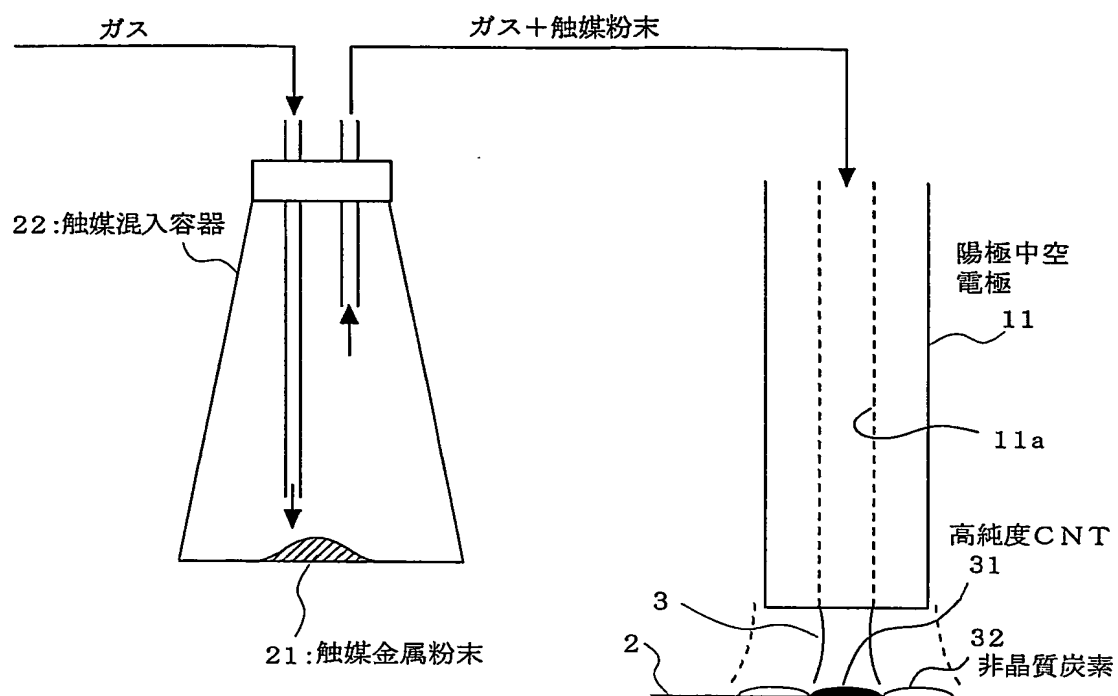


図 5

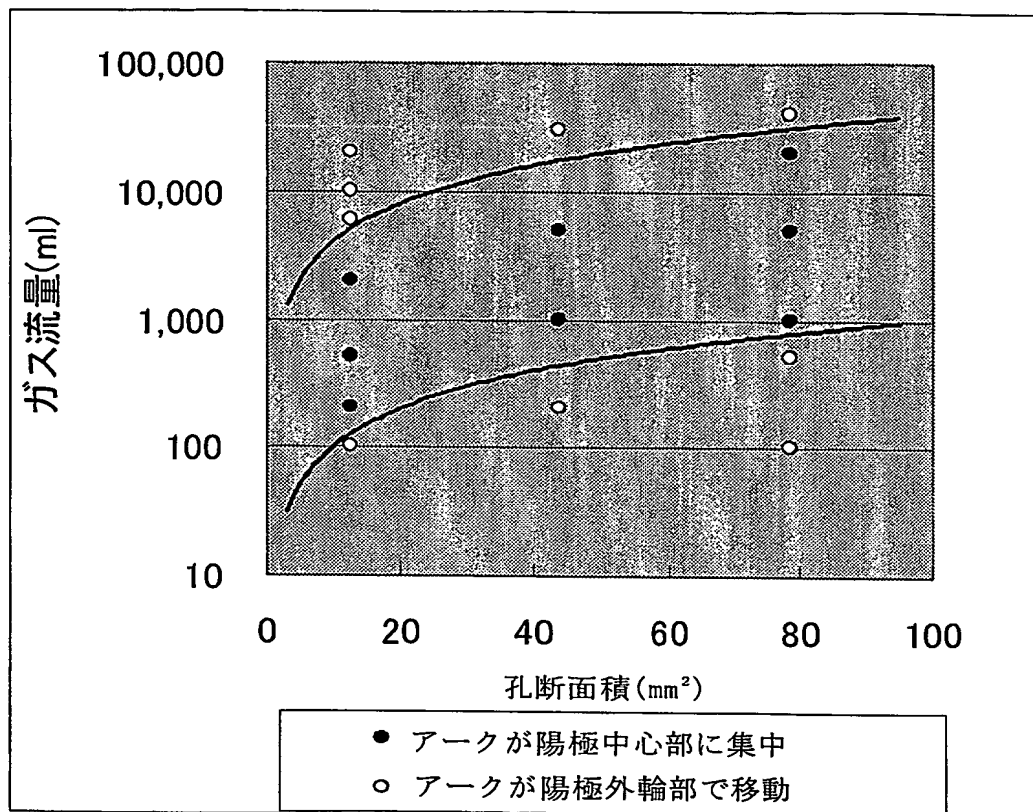


図 6

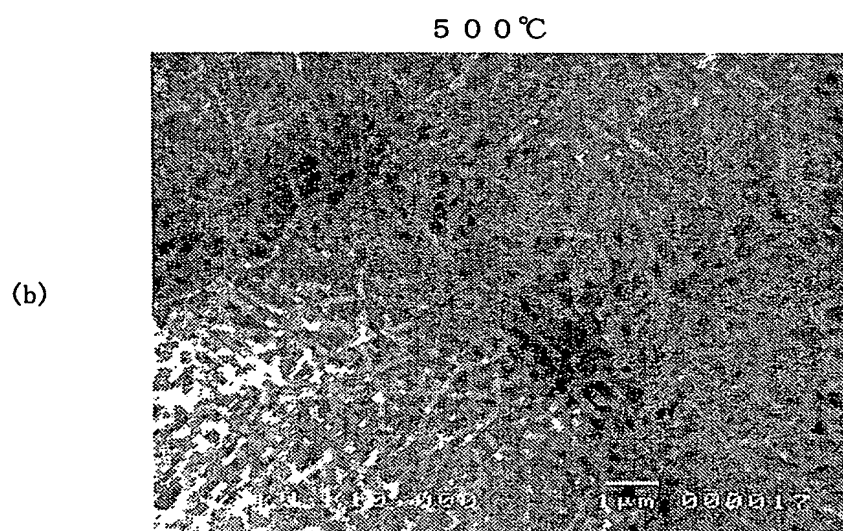
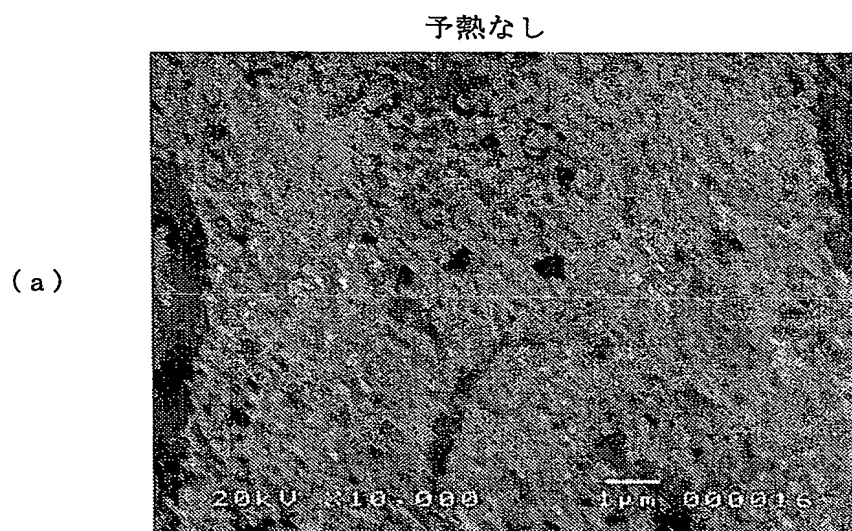


図 7

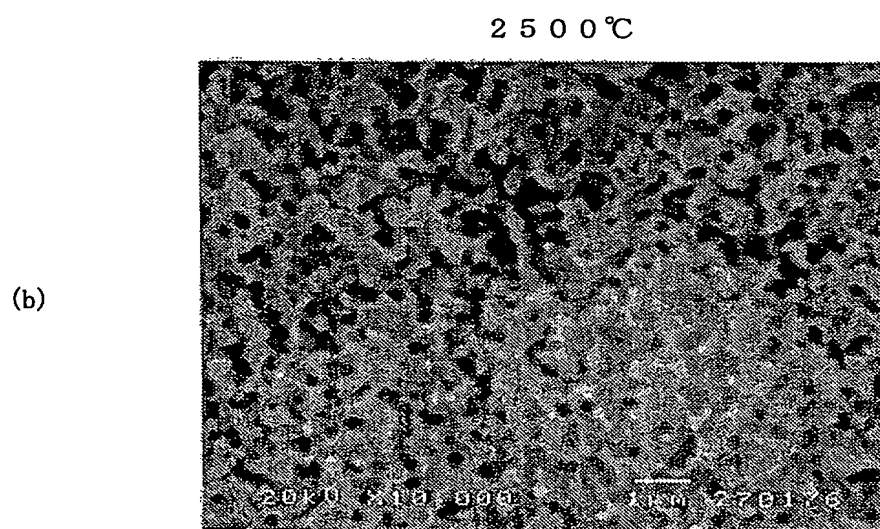
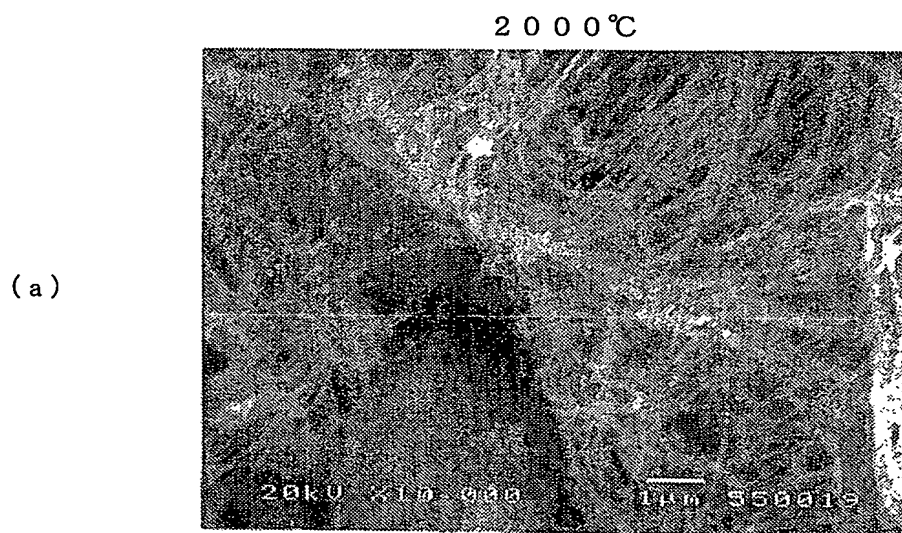




図 8

炭素材料	A	B	C	D	E	F	G
嵩密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.66	1.75	1.85	1.68	1.78	1.70	1.75
ショア硬さ (HSC)	65	35	60	65	90	100	50
固有抵抗 ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	5900	680	1200	2000	3500	4600	11000
曲げ強度 (Mpa)	28	24.5	63.7	44.1	60.8	58.5	29
灰分 (%)	0.32	0.1	0.08	0.2	0.3	0.1	0.3
熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	23	162	128	85	52	31	20
成型方法	押出	押出	CIP	型込	型込	型込	型込
材質	炭素質	黒鉛質	黒鉛質	炭素質+ 黒鉛質	炭素質+ 黒鉛質	炭素質	炭素質
CNT収量	○	×	△	△	△	○	○
CNT純度	○	×	×	×	△	○	○
記号	○:良い △:ふつう ×:悪い						

図 9

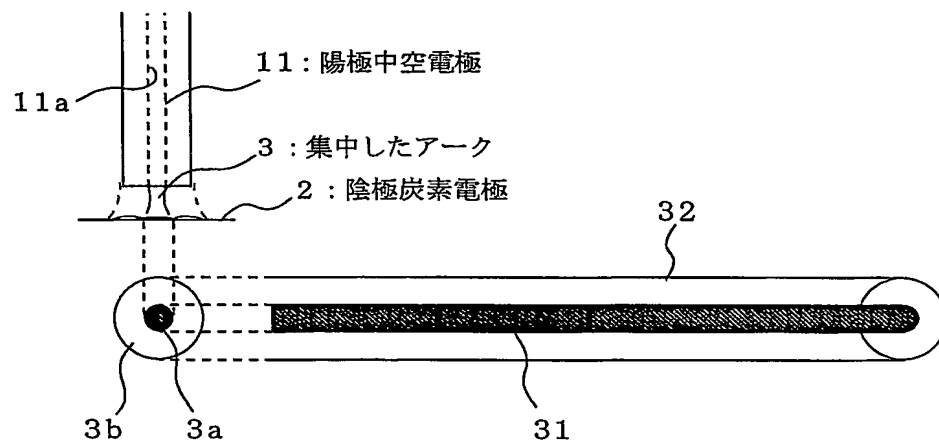


図 10

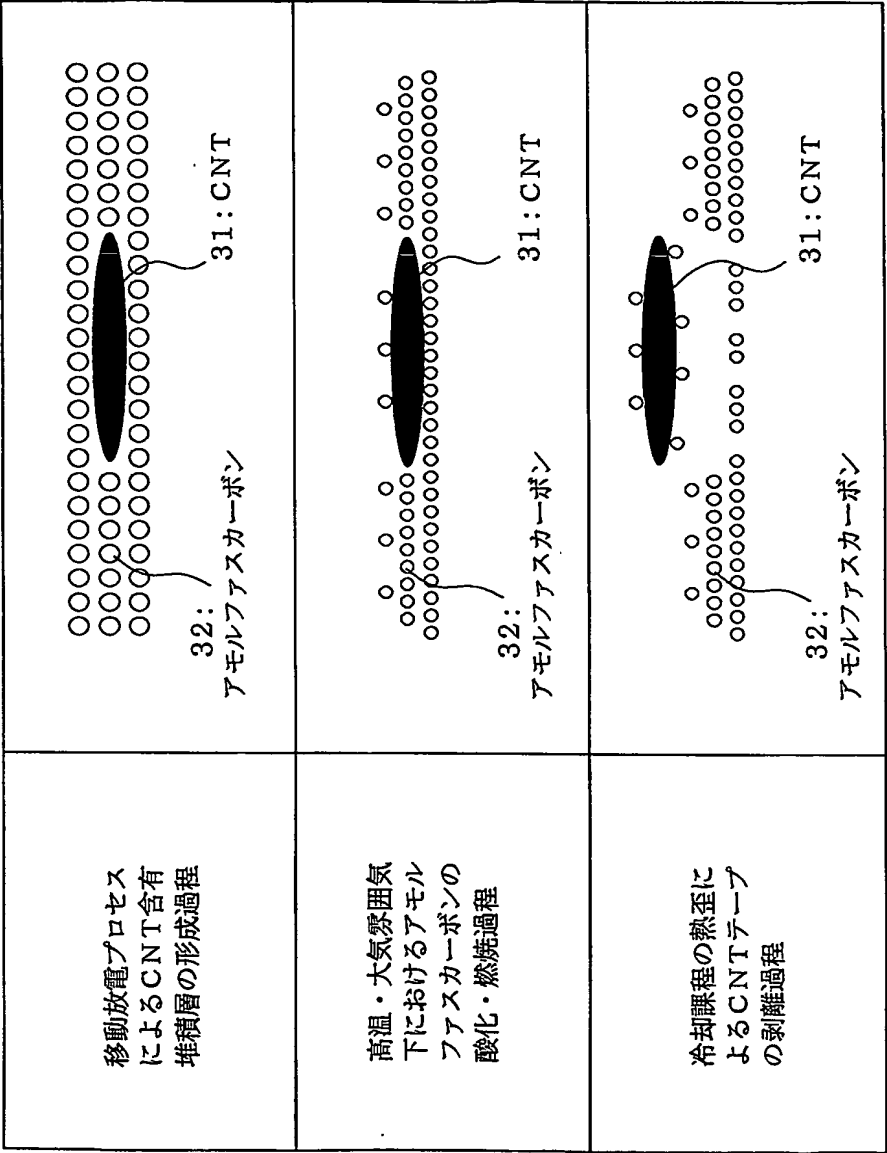


図 1 1

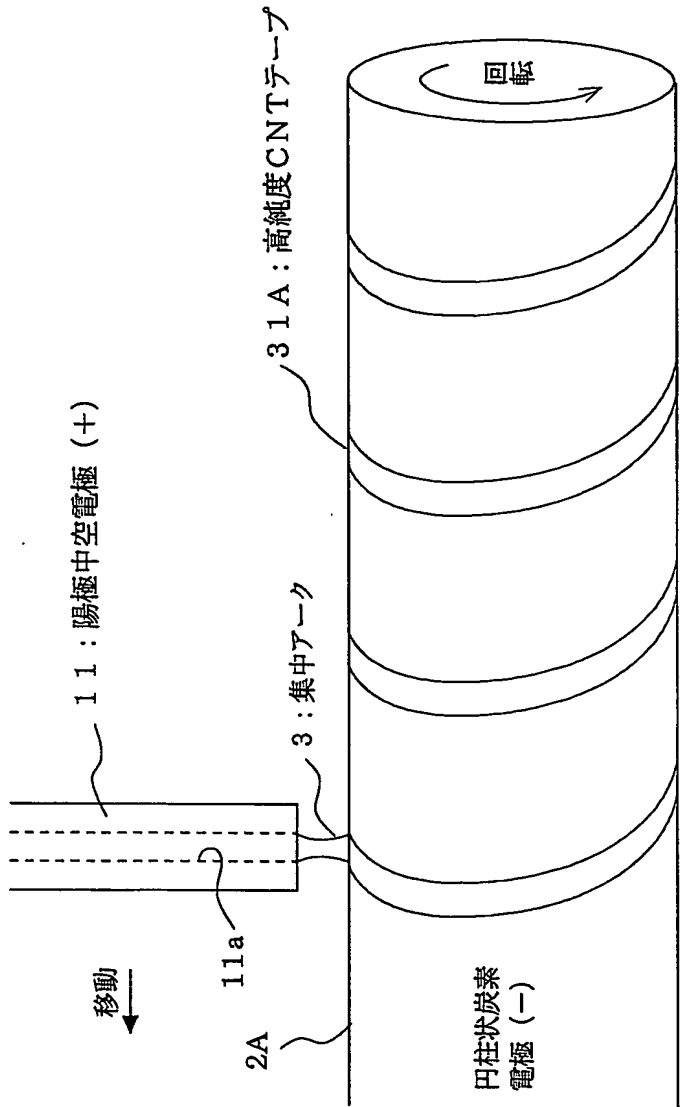
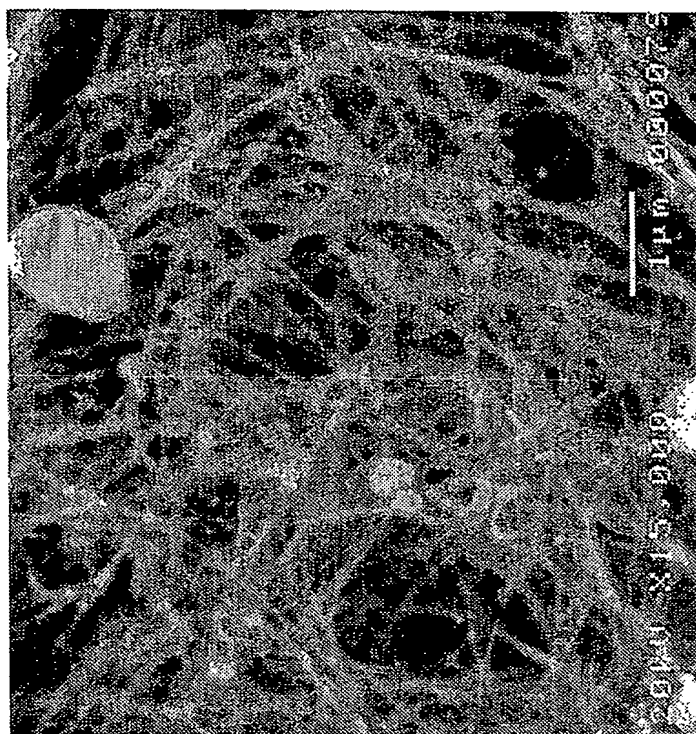


図 12

(b)



(a)

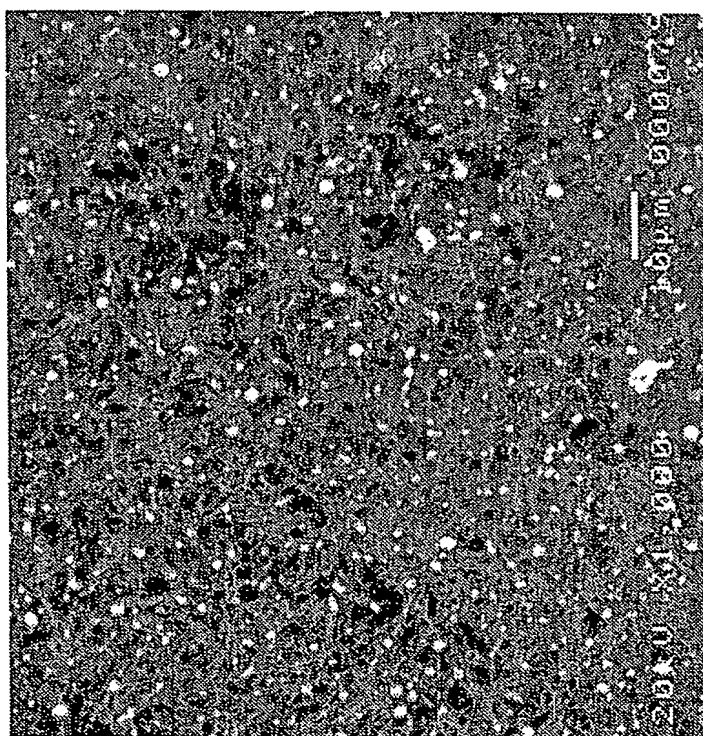


図 13

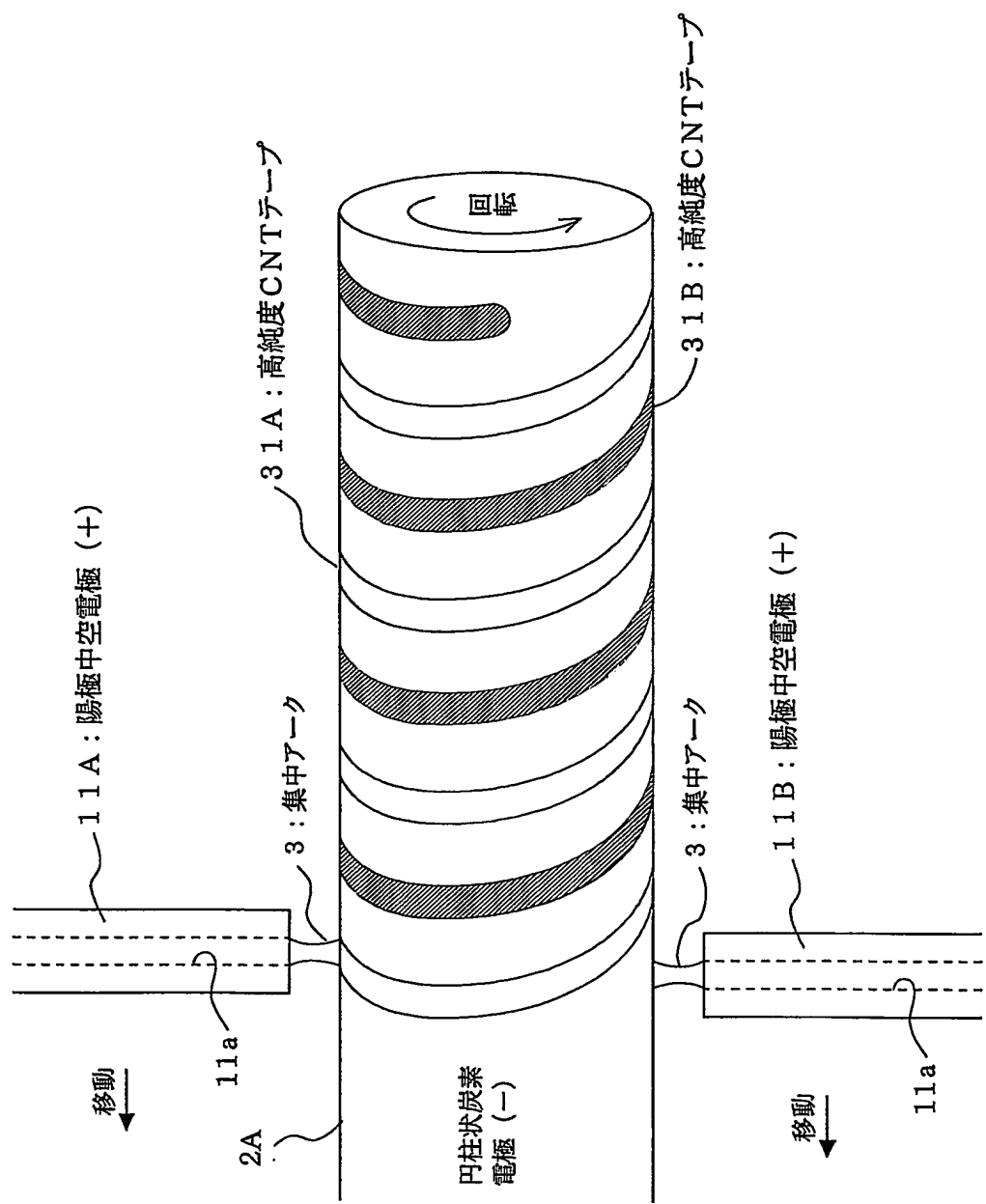
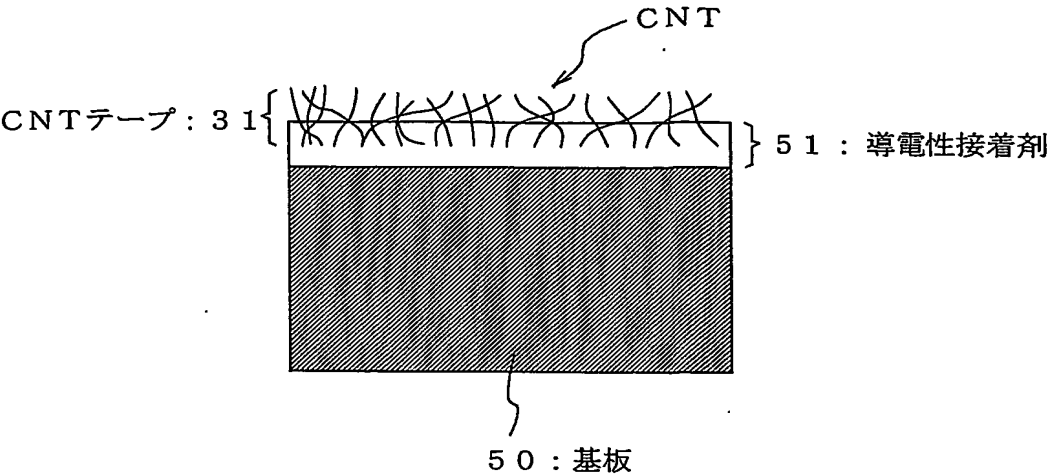


図 1 4



【図 1 5】

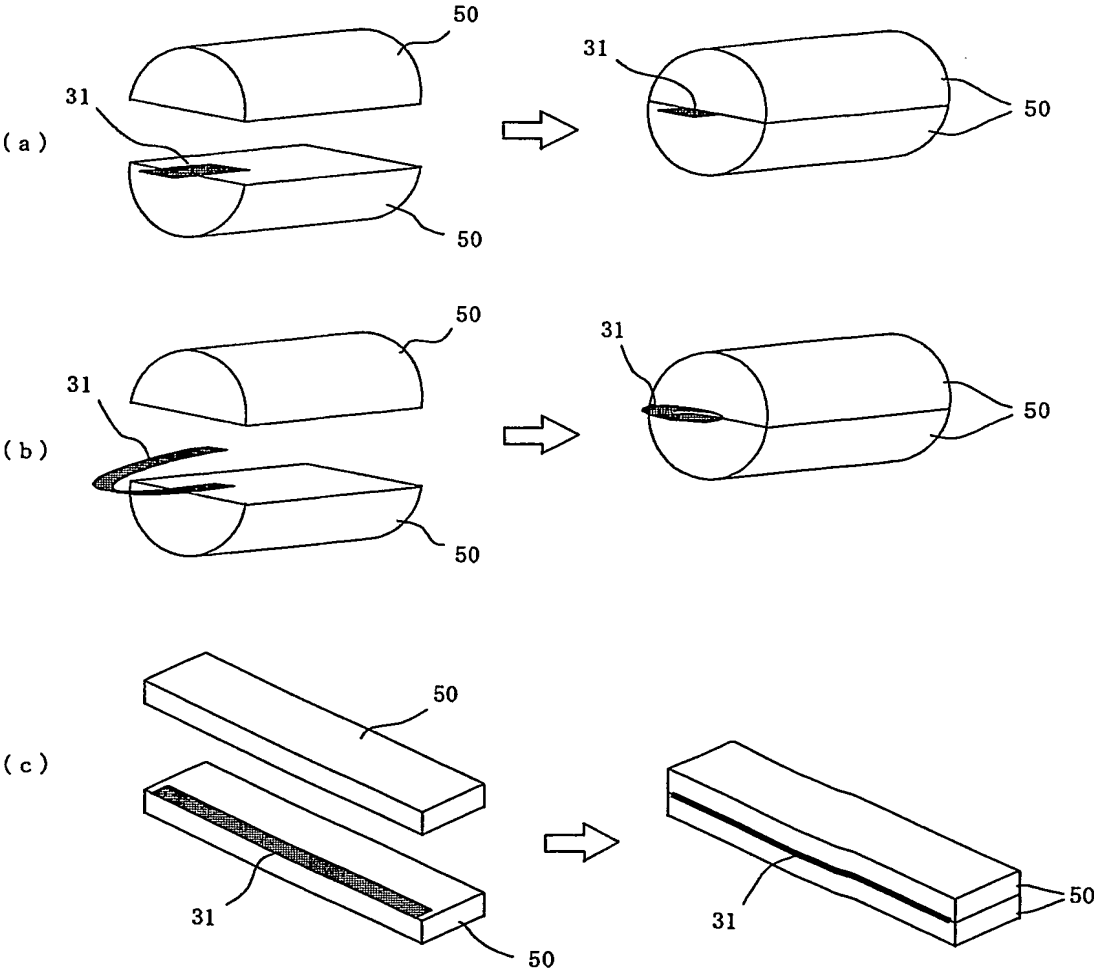


図 16

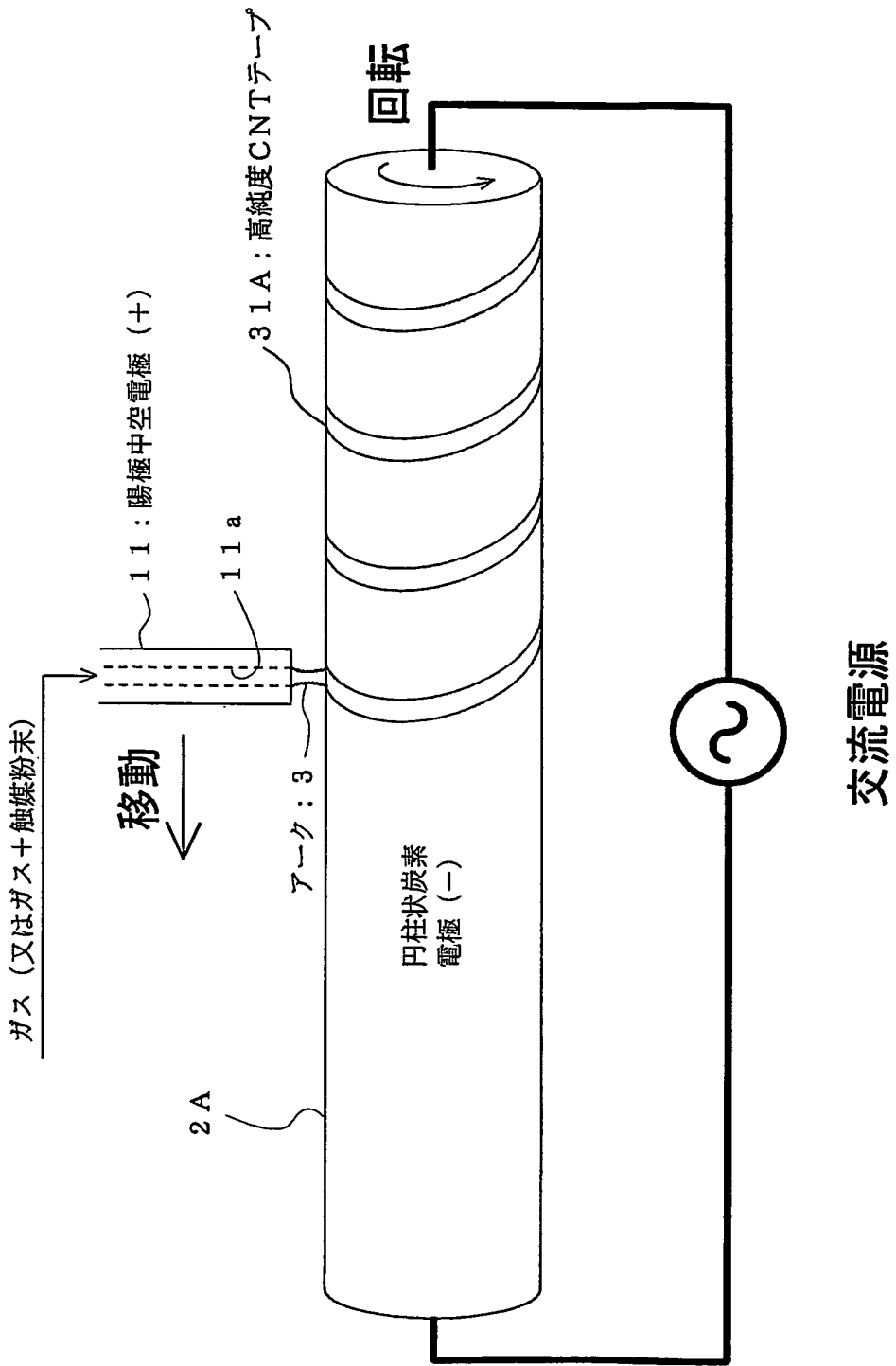




图 17

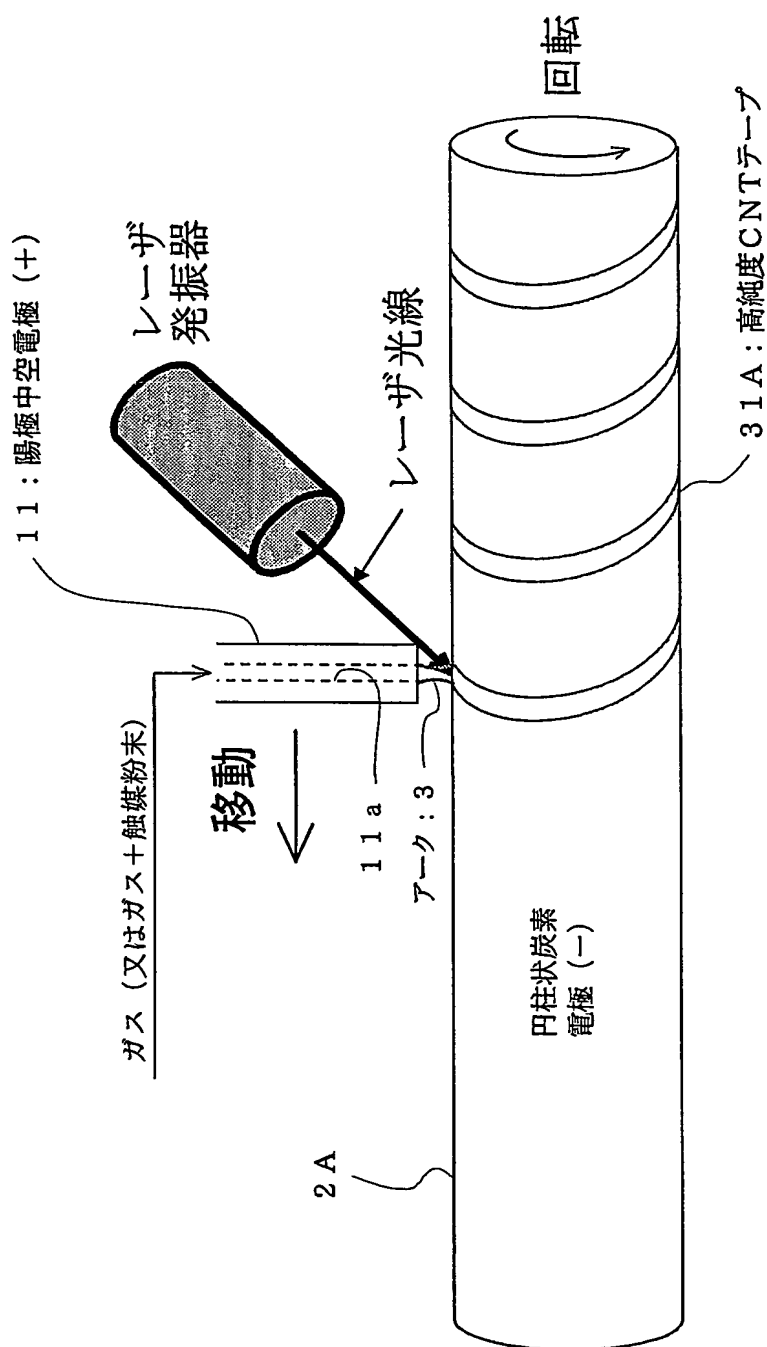


図 18

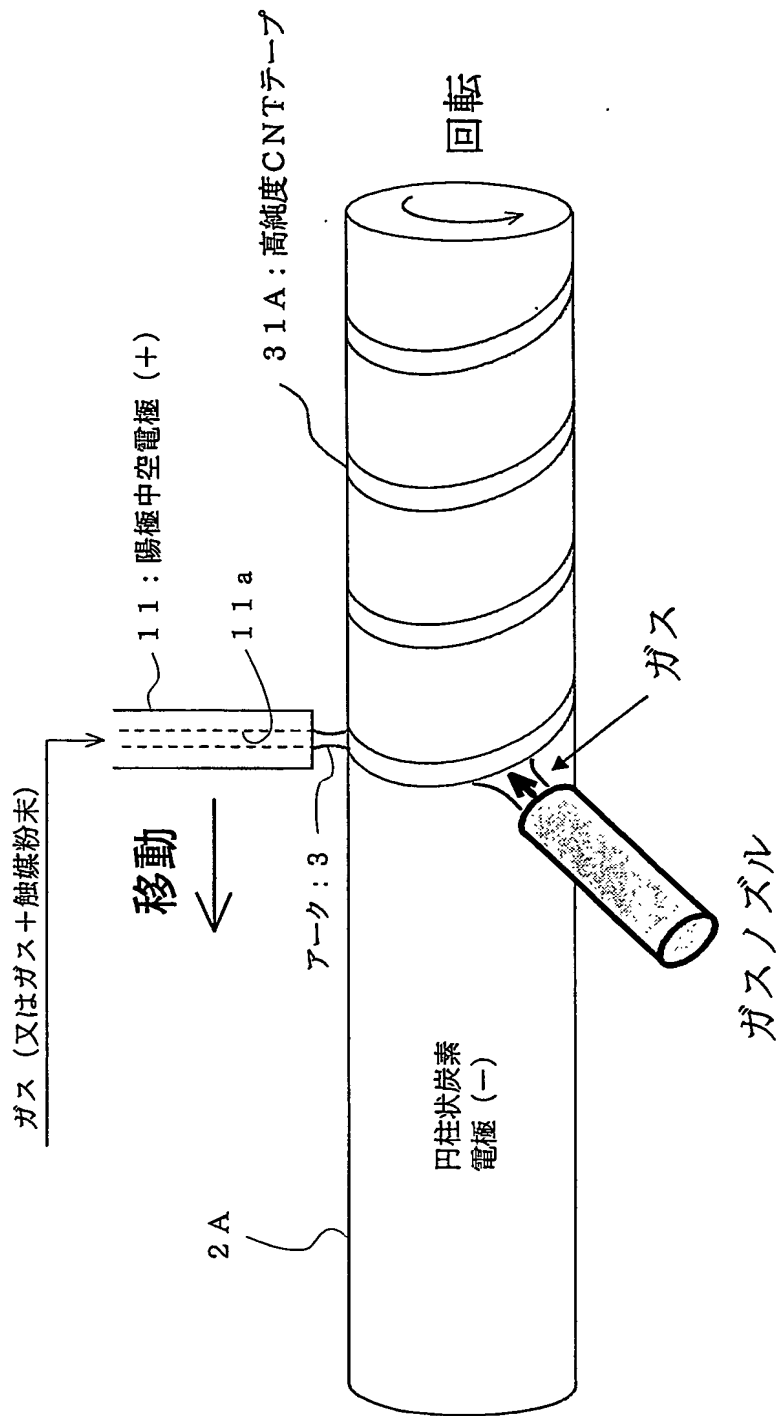


図 19

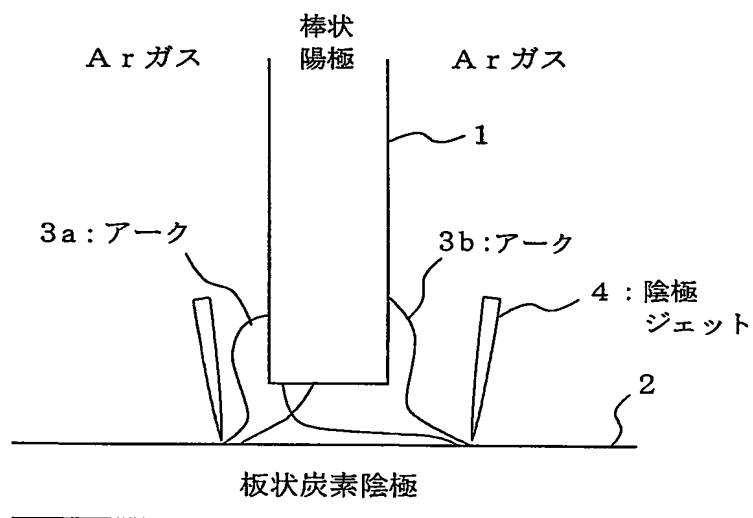


図 20

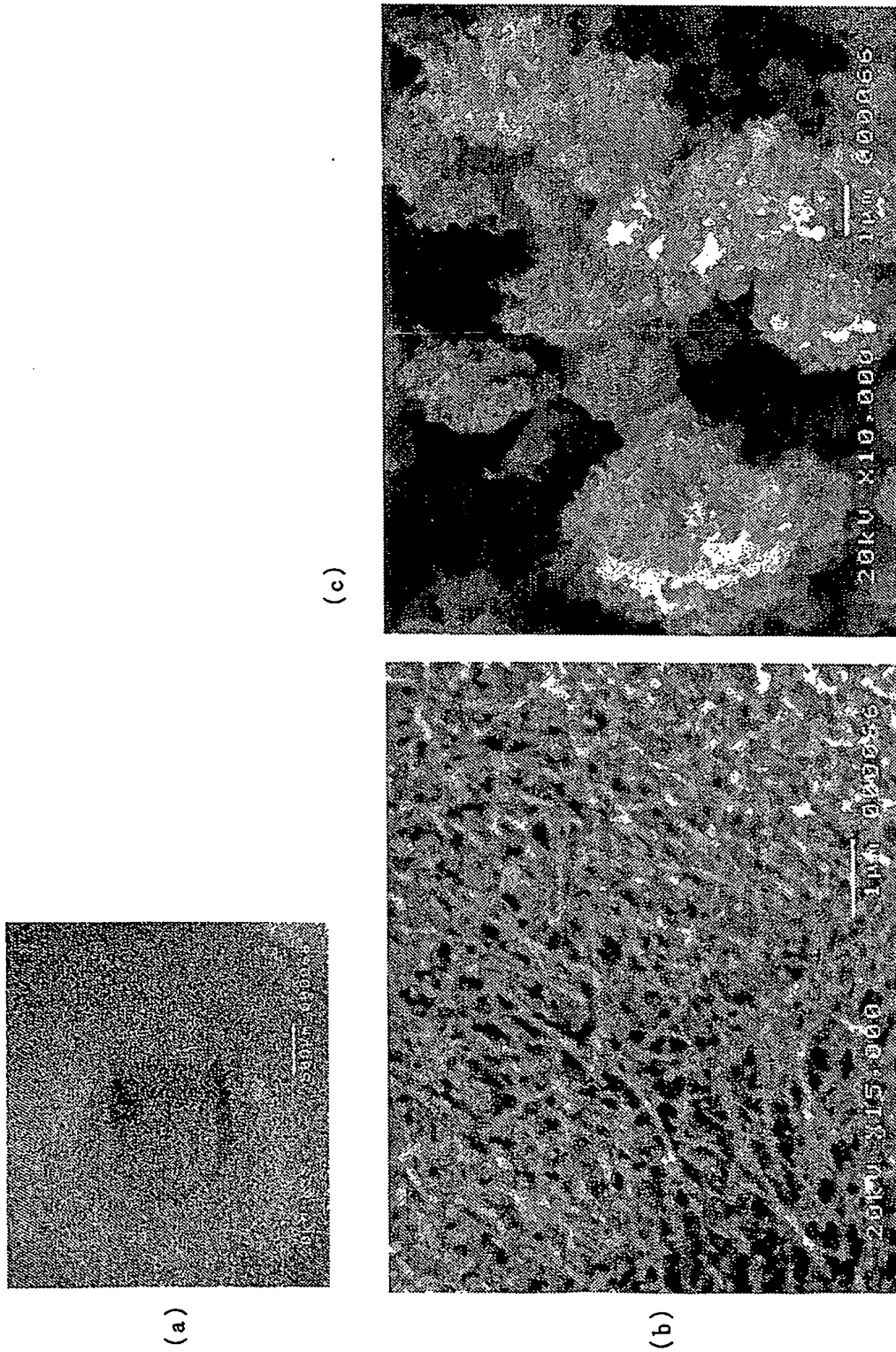


図 2 1

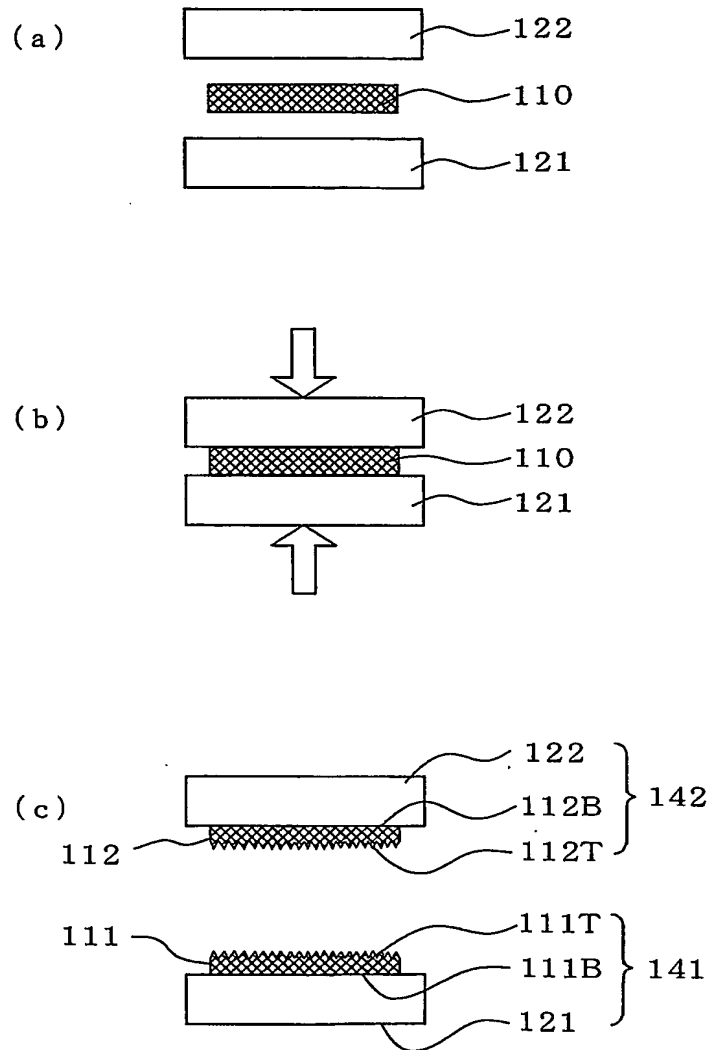


図 2 2

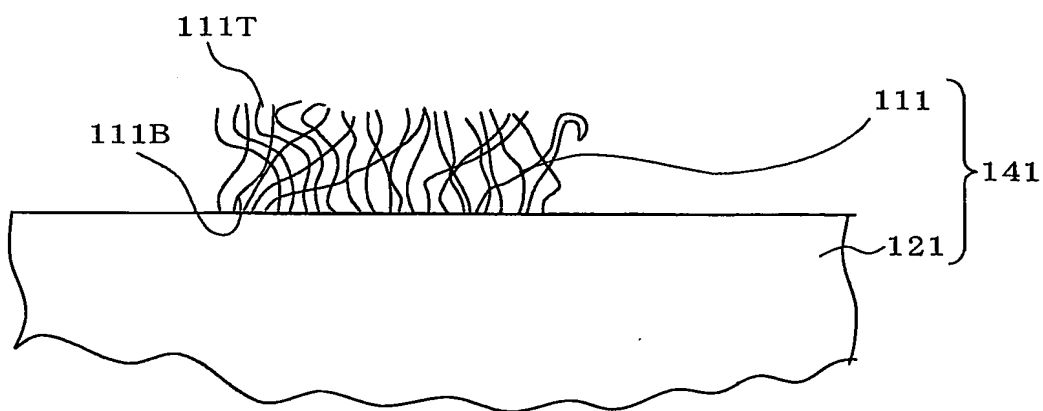


図 2 3



図 24

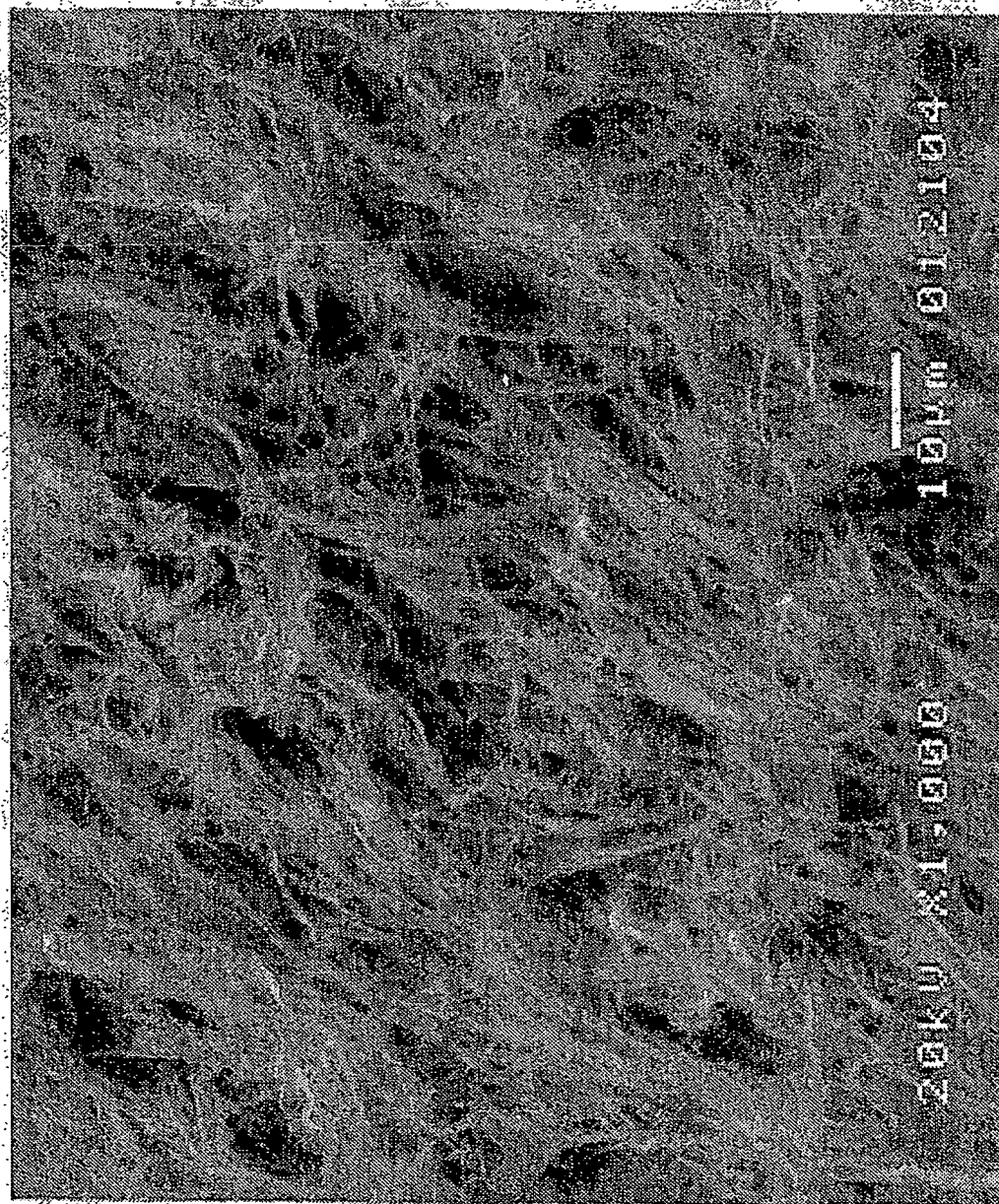


図 25

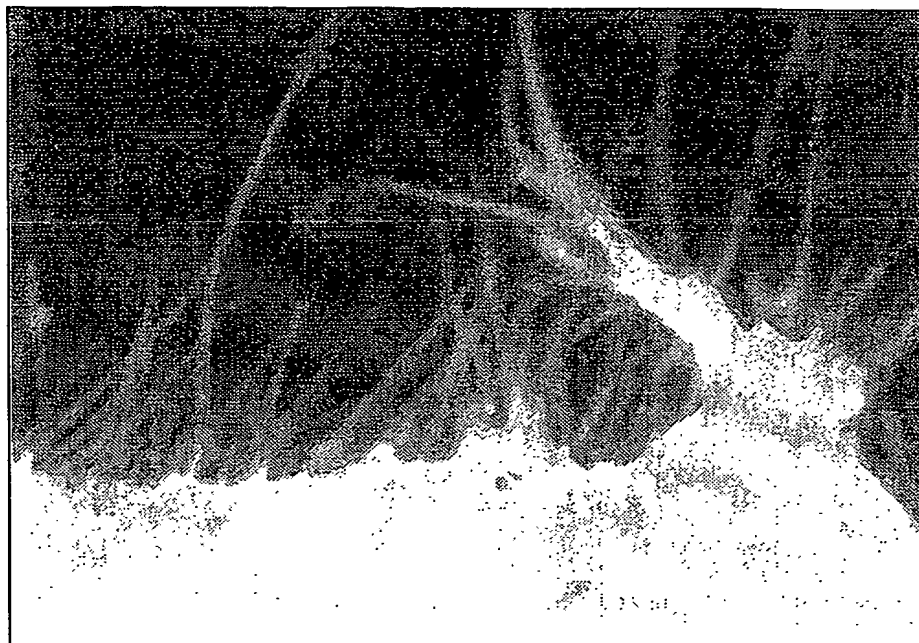




図 26

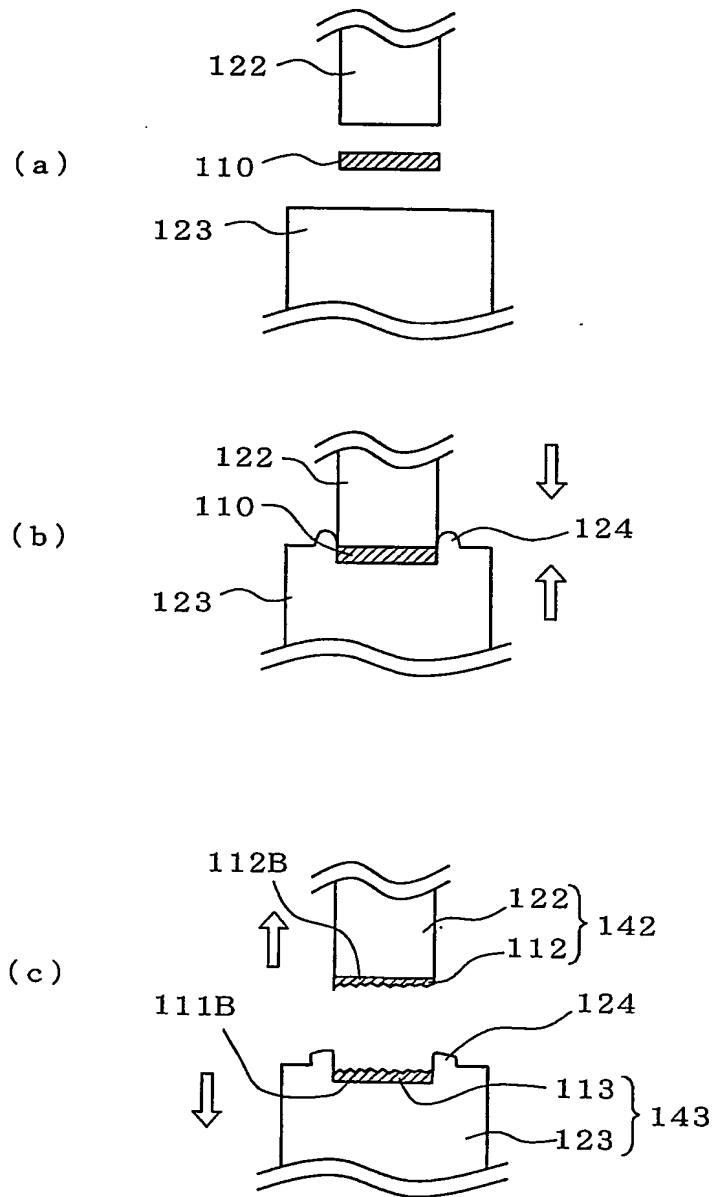


図 27

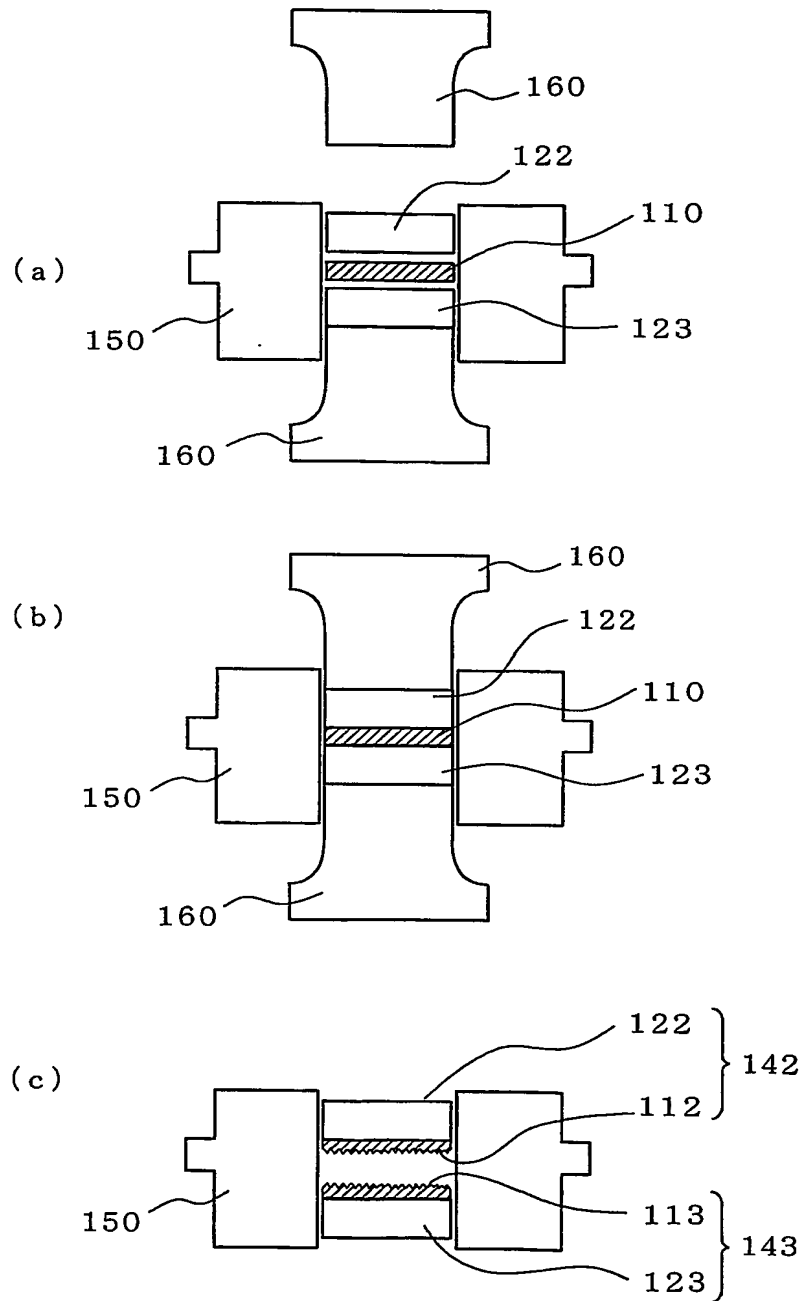


図 28

電極の電界放出特性（所定の電流密度が得られる際の印加電圧）

電極の製造方法		印加電圧
従来法	粉末状のカーボンナノチューブを含むペーストを基板に印刷し、表面をエッチングして、カーボンナノチューブを露出させたもの	680V
実施例 1	テープ状物質を銀ペーストで貼り付けたもの	440V
実施例 2	テープ状物質を 2 つの基板で挟み、加圧後引離したもの	210V
実施例 3	テープ状物質を基板とインジウムブロックで挟み、加圧後引離したもの	192V

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08272

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02, H01J1/304, H01J9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02, H01J1/304, H01J9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA(STN), JOIS(JSTPlus FILE)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 2002/0061638 A1 (FUTABA CORP.), 23 May, 2002 (23.05.02), Full text & JP 2002-2202215 A Full text & EP 1209714 A2 & CN 1354130 A	1-14, 17 24 15, 16, 18-23, 25-42
X Y	Masaya KATO et al., 'Torch-arc-ho ni yoru Taso Carbon Nanotube no Renzoku Gosei', Dai 49 Kai Oyo Butsurigaku Kankei Rengo Koenkai Koen Yokoshu, 27 March, 2002 (27.03.02), Separate Vol.2, page 547, 27a-YC-8	1-13 14, 17
A	ARV 3 Shu no CarbonNano Busshitsu Seisei 'Takujo- gata Seizoki o Kaihatsu', Nikkan Kogyo Shinbun, 31 May, 2002 (31.05.02), page 15	1-42

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"I"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
25 September, 2003 (25.09.03)Date of mailing of the international search report  
07 October, 2003 (07.10.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08272

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hirofumi TAKIGAWA, "Carbon Nanotube no Ryosan Gijutsu ni Challenge", Monbu Kagaku Kyoiku Tsushin, December, 2001, No.41, pages 16 to 17	1-42
X Y	JP 2002-179417 A (Sony Corp.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claim 23; Par. Nos. [0044] to [0051]; Fig. 5 & WO 02/47109 A2 & AU 2107702 A	20-23, 25-28 24, 27
X Y	Yoshinori ANDO et al., "Taso Carbon Nanotube no Sakuseiho to Sono Bussei", Meijo University, Faculty of Science and Technology Kenkyu Hokoku, 1999, Vol.39, pages 31 to 41	1-13 14, 17
X Y	X. ZHAO et al., Preparation of high-grade carbon nanotubes by hydrogen arc discharge, CARBON, 1997, Vol.35, No.6, pages 775 to 781	1-13 14, 17
X Y	JP 2001-172582 A (Suzuki Sogyo Co., Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claim 4 (Family: none)	1 14, 17
X	WO 02/41348 A1 (NEC Corp.), 23 May, 2002 (23.05.02), Claims & JP 2002-190247 A	1-14, 17
X	Walt A. de HEER et al., A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source, Science, 1995, Vol.270, pages 1179 to 1180	1-14, 17
P, X	JP 2002-255524 A (Sony Corp.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims; Fig. 3 & WO 02/70405 A1	20, 22, 26, 28
Y	JP 2000-203820 A (Ise Denshi Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 July, 2000 (25.07.00), Claim 1 (Family: none)	27
X Y	JP 2001-35362 A (Futaba Corp.), 09 February, 2001 (09.02.01), (Family: none)	1-14, 17 14, 17
P, X	"Carbon Nanotube, Kako Shiyasui Tape-jo ni" Nihon Keizai Shinbun Chokan, 18 December, 2002 (18.12.02), page 11	1

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C 0 1 B 3 1 / 0 2, H 0 1 J 1 / 3 0 4, H 0 1 J 9 / 0 2

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C 0 1 B 3 1 / 0 2, H 0 1 J 1 / 3 0 4, H 0 1 J 9 / 0 2

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、JOIS (JSTPlusファイル)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	US 2002/0061638 A1 (FUTABA CORPORATION) 2002.05.23, 全文 & JP 2002-2202215 A, 全文 & EP 1209714 A2 & CN 1354130 A	1-14, 17 24 15, 16, 18-23, 25-42
X Y	加藤雅也外「トーチアーク法による多層カーボンナノチューブの連続合成」第49回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 2002.03.27, 第2分冊, p. 547, 27a-YC-8	1-13 14, 17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 09. 03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子



4 G

9 4 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	エイアールブイ 3 種のカーボンナノ物質生成「卓上型製造器を開発」日刊工業新聞, 2002. 05. 31, 第15面	1-42
A	滝川浩文, カーボンナノチューブの量産技術にチャレンジ, 文部科学教育通信, 2001. 12, no. 41, p. 16-17	1-42
X Y	JP 2002-179417 A(ソニー株式会社)2002. 06. 26, 請求項 2 3, 【0 0 4 4】 - 【0 0 5 1】, 図 5 & WO 02/47109 A2 & AU 2107702 A	20-23, 25-28 24, 27
X Y	安藤義則外, 多層カーボンナノチューブの作製法とその物性, 名城大学理工学部研究報告, 1999, vol. 39, p. 31-41	1-13 14, 17
X Y	X. ZHAO, et al, Preparation of high-grade carbon nanotubes by hydrogen arc discharge, CARBON, 1997, vol. 35, no. 6, p. 775-781	1-13. 14, 17
X Y	JP 2001-172582 A(鈴木総業株式会社)2001. 06. 26, 請求項4 (ファミリーなし)	1 14, 17
X	WO 02/41348 A1(日本電気株式会社)2002. 05. 23, 特許請求の範囲 & JP 2002-190247 A	1-14, 17
X	Walt A. de HEER, et al, A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source, Science, 1995, vol. 270, p. 1179-1180	1-14, 17
PX	JP 2002-255524 A(ソニー株式会社)2002. 09. 11, 特許請求の範囲, 図3 & WO 02/70405 A1	20, 22, 26, 28
Y	JP 2000-203820 A(伊勢電子工業株式会社)2000. 07. 25, 請求項1 (ファミリーなし)	27
X Y	JP 2001-35362 A(双葉電子工業株式会社)2001. 02. 09 (ファミリーなし)	1-14, 17 14, 17
PX	カーボンナノチューブ、加工しやすいテープ状に, 日本経済新聞朝刊, 2002. 12. 18, 第11面	1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**